

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**PROCESSO INTEGRADO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E
EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA EM MEIO PRESSURIZADO**

Autor: Anderson Alles de Jesus

Orientadores: Prof. Claudio Dariva, D. Sc.

Prof^ª. Silvia Maria da Silva Egues, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2014

PROCESSO INTEGRADO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E EXTRAÇÃO DE ÓLEO
DE PALMA EM MEIO PRESSURIZADO

Anderson Alles de Jesus

TESE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS

Aprovada por:

Claudio Dariva, D. Sc.

Silvia Maria da Silva Egues, D. Sc.

Álvaro Silva Lima , DSc.

Luis Fernando Romanholo Ferreira, D. Sc

Jáckson Araujo de Oliveira, D. Sc.

Lucienne Lobato Romaniello,D. Sc

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2014

J58p Jesus, Anderson Alles de
Processo integrado de produção de biodiesel e extração de óleo de palma
em meio pressurizado / Anderson Alles de Jesus. orientação [de] Drº
Claudio Dariva, Drª Silvia Maria Egues Dariva. – Aracaju : UNIT, 2014.

87 il.: 23cm

Inclui bibliografia.

1.Extração. 2. Produção contínua de biodiesel. 3. Fluidos pressurizados. 4.
Óleo de palma. 5. Processos integrados. I. Dariva, Claudio. II. Dariva, Silvia
Maria Egues. III Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 662.756

Ficha catalográfica: Rosangela Soares de Jesus CRB/5 1701

Aos meus avós (*in memoriam*)
À minha mãe

Agradecimentos

Nesta ocasião, eu não poderia deixar de expressar o sentimento de gratidão pela oportunidade de ter frequentado e estar concluindo o curso de doutorado no NÚCLEO DE SISTEMAS COLOIDAIS (NUESC). Instituições, professores, empresas, funcionários, colegas, familiares e amigos, todos eles contribuíram, direta ou indiretamente, em alguma medida para o desenvolvimento desse trabalho:

- ✓ À toda a minha Família, pelo companheirismo e compreensão;
- ✓ Ao meu orientador Claudio Dariva, o cara que acreditou em minha pessoa;
- ✓ À minha orientadora Silvia Egues, pelo apoio e conhecimento passado;
- ✓ Professor Elton Franceshi que incentivo e auxiliou no presente trabalho;
- ✓ A professora Maria Cecília Campus, uma pessoa espetacular e impar ;
- ✓ Aos meus amigos de iniciação científica que me auxiliaram diretamente neste trabalho, Lays Carvalho, Fellipe Almeida, Rodrigo Carvalho;
- ✓ À Ingrid minha eterna amiga e confidente, primordial no meu auto-conhecimento;
- ✓ À Universidade Tiradentes, por proporcionar essa oportunidade;
- ✓ Ao ITP – Instituto de Tecnologia e Pesquisa, pela infra-estrutura;
- ✓ Ao CNPQ pelo apoio financeiro;
- ✓ A todos que constituem o NUESC, que costumo dizer que é uma família;
- ✓ Ao LSINCROM – Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia, pelo apoio;
- ✓ A todas as pessoas que compõem o LEA – Laboratório de Estudos Ambientais, por todas as contribuições;
- ✓ Ao professor Nelson Sá, um grande amigo;
- ✓ À RCR Tornearia;
- ✓ À Write Martins, em nome do Sr. Roberto;
- ✓ À todos os meus amigos;

Resumo da tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

PROCESSO INTEGRADO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA EM MEIO PRESSURIZADO

Anderson Alles de Jesus

Nos últimos anos, diversos trabalhos tem sido publicados relacionados à produção de biodiesel empregando álcoois supercríticos como reagentes/solventes da reação. Elevadas conversões, facilidade da purificação do biodiesel e a baixa influência da pureza das matérias primas são responsáveis pelo sucesso desta técnica. A extração dos óleos vegetais é costumeiramente realizada utilizando n-hexano como solvente. Por outro lado a extração de óleos vegetais empregando fluidos pressurizados tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, por ser um processo simples, compacto e com menor impacto ambiental. A palma (ou dendê) é uma das principais oleaginosas exploradas mundialmente, sendo bastante explorada no nordeste e norte do Brasil. A oleaginosa apresenta um alto rendimento em óleo, sendo uma excelente fonte de matéria prima para a produção de biodiesel. O presente trabalho busca o desenvolvimento de um processo integrado e contínuo para a extração de óleos vegetais e produção de biodiesel empregando fluidos pressurizados utilizando palma como matéria prima. Unidades experimentais para a extração e produção de biodiesel foram desenvolvidas/adaptadas no NUESC/ITP/UNIT. A extração do óleo de palma foi conduzida empregando propano e etanol como solventes e os resultados indicaram que altos rendimentos são possíveis de serem obtidos para ambos os solventes. O perfil químico dos óleos obtidos foi bastante similar em todas as condições experimentais testadas. O óleo extraído foi testado para produção de biodiesel em meio contínuo pressurizado empregando etanol como solvente/reagente. Os resultados indicaram que a pureza da matéria prima tem pouco efeito sobre o rendimento da reação. As unidades experimentais de extração e produção de biodiesel foram unificadas num único processo. Os resultados demonstraram que a tecnologia de fluidos pressurizados pode ser aplicada com sucesso no intuito de produzir uma unidade reacional compacta e viável tecnicamente para produção de biodiesel..

Palavras-chave: Extração, Produção contínua de biodiesel, fluidos pressurizados, Óleo de palma, processos integrados.

Abstract of Thesis presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor.

INTEGRATED PROCESS FOR BIODIESEL PRODUCTION AND EXTRACTION OF OIL PALM IN HALF PRESSURIZED

Anderson Alles de Jesus

In recent years, several studies have been published related to the biodiesel production using supercritical alcohols as reagent/solvent of the reaction. The elevated conversions, facility in the biodiesel biodiesel and small influence of the raw material purity are responsible for the success of this technique. The extraction of vegetable oils is traditionally performed using n-hexane as a solvent. Moreover the extraction of vegetable oils using pressurized fluids has gained the interest of many researchers because of its simplicity, robustness and low environmental impact. Palm is a leading worldwide oil produced, being explored in northeastern and northern Brazil. This plant has a high oil yield, being an excellent source of raw material for the production of biodiesel. This work is focused on the development of an integrated and continuous process for vegetable oil extraction and biodiesel production using pressurized fluids. Experimental units for the extraction and biodiesel production using high pressure fluids were developed/adapted in the NUESC/ITP/UNIT. The extraction of palm oil was conducted using propane and ethanol as solvents, and the results indicated that high yields are possible to be obtained for both solvents. The chemical profile of the extracted oils was similar at all experimental conditions. The extracted oil was tested for the biodiesel production in a continuous pressurized tubular reactor using ethanol as solvent/reactant, and the results indicated that the raw material purity had effects on the reaction yields. The experimental units were coupled to integrate the processes in just one unit. The results indicated that the technology using compressed fluids could be successfully used to produce a compact and technically viable unit for the biodiesel chain.

Keywords: extraction, continuous biodiesel production, compressed fluids, palm oil, integrated processes.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
Objetivo Geral.....	6
Objetivos Específico.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 MATRIZ ENERGÉTICA	8
2.2 BIODIESEL COMO ENERGIA ALTERNATIVA	9
2.3 ÓLEOS VEGETAIS.....	10
Degomagem	11
Neutralização	12
Clareamento	12
Desodorização.....	12
2.3.1 Fonte dos Óleos vegetais	12
2.3.2 Dendê ou Palma Africana.....	14
Produtividade Brasileira.....	16
2.3.3 Processos de Extração dos Óleos Vegetais.....	17
2.3.4 Modelagem Matemática do Processo de Extração de Óleos Vegetais	20
2.4 PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	22
2.4.1 Pirólise.....	23
2.4.2 Esterificação	24
2.4.3 Transesterificação.....	25
Transesterificação Supercrítica	26
2.5 PROCESSO INTEGRADO	29
2.6 CONSIDERAÇÕES COMPLEMENTARES.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 MATERIAIS	34
Preparo de Matéria Prima	34
3.2 UNIDADES EXPERIMENTAIS	35
3.2.1 Unidade de Extração com Fluidos Pressurizados	35
3.2.2 Unidade de Produção de Biodiesel.....	37
3.2.3 Unidades integradas	39
3.3 CARACTERIZAÇÕES	43
3.3.1 Perfil químico dos óleos extraídos e do teor de ésteres das reações de biodiesel	43
3.3.2 Quantificação de Carotenoides	46
3.3.3 Degomagem de óleos vegetais	47
3.3.4 Viscosidade dos óleos vegetais	48
3.3.5 Densidade dos óleos vegetais	48
3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO.....	49
3.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	52
3.5.1 Extração.....	52
3.5.2 Produção de Biodiesel	54
3.5.3 Processo integrado	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
4.1 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	56
4.1.1 Rendimento, Solubilidade e Cinética da Reação	56
Efeito de vazão para os distintos solventes	59
Efeitos de temperatura e pressão	61
4.1.2 Caracterizações	66
Quantificação de Carotenoides	66
Perfil Químico.....	69
Viscosidade e Densidade.....	70
4.1.3 Modelagem.....	70

4.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL	74
4.2.1 <i>Unidade Experimental</i>	74
4.2.2 <i>Influencia da Matéria Prima</i>	74
4.2.3 <i>Influencia das variáveis de processo</i>	77
<i>Temperatura</i>	77
<i>Pressão</i>	78
<i>Razão Molar</i>	79
4.3 INTEGRAÇÃO DE UNIDADES	81
4.3.1 <i>Considerações iniciais</i>	81
4.3.3 <i>Efeitos de variáveis do processamento</i>	81
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	84
5.1 CONCLUSÕES	84
5.1.1 <i>Conclusões na etapa de extração em meio pressurizado</i>	84
5.1.2 <i>Conclusões na etapa de produção de Ester em meio pressurizado</i>	85
5.1.3 <i>Conclusões na etapa de integração de processos</i>	85
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	87

LISTA DE FIGURAS

<i>FIGURA 1: CICLO DE VIDA DO APROVEITAMENTO DOS RECURSOS NATURAIS ENFATIZANDO A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS.....</i>	<i>9</i>
<i>FIGURA 2: MOLÉCULA DE UM TRIACILGLICEROL COMPOSTA POR (R1, R2 E R3) CADEIAS DE CARBONOS TÍPICAMENTE CONTENDO ENTRE 12 E 24 ÁTOMOS (KNOTHE ET AL., 2005)..</i>	<i>11</i>
<i>FIGURA 3: OLEAGINOSAS PROPÍCIAS A DETERMINADAS REGIÕES DO BRASIL (OIL WORLD, 2009)..</i>	<i>13</i>
<i>FIGURA 4: PLANTAÇÃO, FRUTO E ÓLEO DE DENDÊ.....</i>	<i>14</i>
<i>FIGURA 5: EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÓLEO DE PALMA NO MUNDO SEGUNDO FAOSTAT (2010).</i>	<i>15</i>
<i>FIGURA 6: ESQUEMA DO EXTRATOR EM FLUIDO SUPERCRÍTICO PREENCHIDO COM UMA MATRIZ SÓLIDA POROSA FIXA.....</i>	<i>22</i>
<i>FIGURA 7: MOTOR DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO QUE USAVA ÓLEO VEGETAL (SANTOS, 2008)....</i>	<i>23</i>
<i>FIGURA 8: PIROLISE DE TRIGLICERÍDEOS (1) LEVANDO À FORMAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS(2), CETONAS(3), ACROLEINA (4), E HIDROCARBONETOS COM (5) OU SEM (6) SATURAÇÕES TERMINAIS. É PERSEPTÍVEL AFERIR QUE AS EQUAÇÕES NÃO ESTAM BALANCEADAS E QUE OS GRUPOS R PODEM SER DIFERENTES EM CADA CASO.</i>	<i>24</i>
<i>FIGURA 9: REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO ONDE O ÁCIDO CARBOXÍLICO REAGE COM UM ÁLCOOL PRODUZINDO ÉSTER E ÁGUA.</i>	<i>24</i>
<i>FIGURA 10: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ONDE R REPRESENTA A CADEIA CARBONICA.</i>	<i>25</i>
<i>FIGURA 11: PIRÂMIDE QUE CONSTITUI AS ETAPAS DO PRESENTE ESTUDO.</i>	<i>33</i>
<i>FIGURA 12: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO UTILIZADO PARA A EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA COM ETANOL E PROPANO COMPRIMIDOS COMO SOLVENTES. A UNIDADE É COMPREENDIDA DE 1 BOMBA ISOCRÁTICA; 2 BOMBA DE SERINGA; 3-4 VÁLVULAS DE RETENÇÃO; 5-6 TRANSDUTOR DE PRESSÃO; 7 EXTRATOR; 8 VÁLVULA AGULHA; 9 COLETOR DE AMOSTRA; 10 RESERVATÓRIO DE SOLVENTE LÍQUIDO; 11 BANHO TERMOSTÁTICO.</i>	<i>36</i>
<i>FIGURA 13: FOTOGRAFIA DO SISTEMA UTILIZADO. (1 E 4) BANHOS TERMOSTÁTICOS; (2) BOMBA DE SERINGA; (3) BOMBA DE DESLOCAMENTO POSITIVO; (5) EXTRATOR; (6) VÁLVULA AGULHA; (7) FITA DE AQUECIMENTO.</i>	<i>37</i>
<i>FIGURA 14: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO UTILIZADO PARA A UNIDADE DE PRODUÇÃO DE BODIESEL EM MEIO SUPERCRÍTICO. A UNIDADE É COMPREENDIDA DE: 1 - AGITADOR MAGNÉTICO; 2 - SOLVENTE; 3 - BOMBA ISOCRÁTICA; 4 - VÁLVULA DE AGULHA; 5 - VÁLVULAS DE RETENÇÃO; 6- FORNO DO TIPO MUFLA; 7 - TROCADOR DE CALOR; 8 - REATOR COM ÓLEO VEGETAL; 9 - VÁLVULA REGULADORA DE PRESSÃO; 10 - COLETOR DE AMOSTRA.</i>	<i>38</i>
<i>FIGURA 15: UNIDADE PARA A PRODUÇÃO DE BODIESEL EM MEIO SUPERCRÍTICO.</i>	<i>38</i>
<i>FIGURA 16: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO UTILIZADO PARA A UNIDADE INTEGRADA DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA E PRODUÇÃO DE BODIESEL EM MEIO SUPERCRÍTICO. UNIDADE COMPREENDIDA DE: 1-2 BOMBA ISOCRÁTICA; 3-4 VÁLVULA DE AGULHA; 5-6 VÁLVULAS DE RETENÇÃO; 7 TRANSDUTOR DE PRESSÃO; 8 EXTRATOR; 9 BANHO TERMOSTÁTICO; 10 FORNO COM CONVECÇÃO FORÇADA DE CALOR; 11 TROCADOR DE CALOR; 12 VÁLVULA DE PRESSURIZAÇÃO; 13 COLETOR DE AMOSTRA.</i>	<i>40</i>

<i>FIGURA 17: UNIDADE INTEGRADA PARA EXTRAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL E PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MEIO PRESSURIZADO.</i>	41
<i>FIGURA 18: SISTEMA DE BOMBAS DA UNIDADE INTEGRADA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL. BOMBA A COM VAZÃO DE ATÉ 10 ML/MIN E BOMBA B COM VAZÃO ATÉ DE 300 ML/MIN.</i>	41
<i>FIGURA 19: DETALHAMENTO DA UNIDADE INTEGRADA COMPREENDENDO EXTRATOR E VÁLVULAS DE CONTROLE DAS BOMBAS.</i>	42
<i>FIGURA 20: DETALHAMENTO DA UNIDADE DE EXTRAÇÃO FOCANDO O FORNO, TROCADOR DE CALOR, A VÁLVULA REGULADORA DE PRESSÃO, E OS MONITORES DE PRESSÃO E TEMPERATURA.</i>	42
<i>FIGURA 21: VÁLVULA REGULADORA DE PRESSÃO DO SISTEMA E SISTEMA DE MONITORAMENTO DE TEMPERATURA E PRESSÃO.</i>	43
<i>FIGURA 22: CROMATÓGRAFO SHIMADZU E MODELO 2010.</i>	45
<i>FIGURA 23: ESPECTROFOTÔMETRO UV-VISÍVEL HITACHI U1800.</i>	46
<i>FIGURA 24: CURVA DE CALIBRAÇÃO DA QUANTIFICAÇÃO DE BETA-CAROTENO EM EXTRATO DE PALMA.</i>	47
<i>FIGURA 25: FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE DEGOMAGEM DE ÓLEOS VEGETAIS.</i>	47
<i>FIGURA 26: REÔMETRO ANTON PAAR MODELO PHYSICA MCR 301.</i>	48
<i>FIGURA 27: DENSÍMETRO ANTON PAAR MODELO DMA 4500.</i>	49
<i>FIGURA 28: VARIAÇÃO DE VAZÃO NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM FLUIDOS PRESSURIZADOS USANDO PROPANO A 40 °C E 10 MPA.</i>	59
<i>FIGURA 29: VARIAÇÃO DE VAZÃO NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM FLUIDOS PRESSURIZADOS USANDO PROPANO A 40 °C E 10 MPA.</i>	60
<i>FIGURA 30: VARIAÇÃO DE VAZÃO NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM FLUIDOS PRESSURIZADOS USANDO PROPANO E ETANOL A 40 °C E 10 MPA.</i>	61
<i>FIGURA 31: EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA COM FLUIDOS PRESSURIZADOS A 3 ML/MIN, USANDO PROPANO COMO SOLVENTE.</i>	62
<i>FIGURA 32: EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA COM FLUIDOS PRESSURIZADOS A 2 ML/MIN, USANDO ETANOL COMO SOLVENTE.</i>	63
<i>FIGURA 33: INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DE SOLVENTES (ETANOL:PROPANO) NA EXTRAÇÃO A PARTIR DA FIBRA DA PALMA SOB VAZÃO CONSTANTE DE 3 ML/MIN A 313K E 15 MPA.</i>	64
<i>FIGURA 34: VARIAÇÃO DE TEMPERATURA NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM MIXTURAS DE FLUIDOS PRESSURIZADOS A 25% ETANOL E 75 % DE PROPANO.</i>	65
<i>FIGURA 35: VARIAÇÃO DE TEMPERATURA NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM MIXTURAS DE FLUIDOS PRESSURIZADOS A 50% ETANOL E 50 % DE PROPANO.</i>	65
<i>FIGURA 36: VARIAÇÃO DE TEMPERATURA E NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM MIXTURAS DE FLUIDOS PRESSURIZADOS A 75% ETANOL E 25 % DE PROPANO.</i>	66
<i>FIGURA 37: PERFIL DA VISCOSIDADE (A) E DA DENSIDADE (B), DO ÓLEO DE PALMA EXTRAÍDO COM SOLVENTES DISTINTOS COMPARADO AO COMERCIAL.</i>	70

<i>FIGURA 38:MODELO DE SOVOVÁ APLICADO NA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA USANDO PROPANO COMO SOLVENTE, A 1 ML/MIM.</i>	71
<i>FIGURA 39:MODELO DE SOVOVÁ APLICADO NA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA USANDO ETANOL COMO SOLVENTE, A 1 ML/MIM.</i>	73
<i>FIGURA 40:CINÉTICA DE EXTRAÇÃO EM MATÉRIA S PRIMAS EXTRAÍDAS EM PERÍODO DE TEMPO DISTINTOS.</i>	75
<i>FIGURA 41:EFEITO DA TEMPERATURA NO PROCESSO INTEGRADO SOBRE A CONVERSÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE PALMA EM REATOR CONTÍNUO PRESSURIZADO VAZÃO DE 1 ML/MINE PRESSÃO DE 10 MPA.</i>	78
<i>FIGURA 42:EFEITO DA PRESSÃO SOBRE A CONVERSÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE PALMA EM REATOR CONTÍNUO PRESSURIZADO VAZÃO DE 1 ML/MIN E TEMPERATURA DE 300 °C.</i>	79
<i>FIGURA 43:EFEITO DA RAZÃO (ÓLEO:ÁLCOOL) SOBRE A CONVERSÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE PALMA EM REATOR CONTÍNUO PRESSURIZADO PRESSÃO DE 100 BAR E TEMPERATURA DE 300 °C.</i>	80
<i>FIGURA 44: EFEITO DA TEMPERATURA NO PROCESSO INTEGRADO SOBRE A CONVERSÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE PALMA EM REATOR CONTÍNUO PRESSURIZADO VAZÃO DE 1 ML/MIN.</i>	82
<i>FIGURA 45:EFEITO DA VAZÃO NO PROCESSO INTEGRADO SOBRE A CONVERSÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE PALMA EM REATOR CONTÍNUO PRESSURIZADO PRESSÃO DE 100 BAR E TEMPERATURA DE 300 °C.</i>	83

LISTA DE TABELAS

<i>TABELA 1: PRODUÇÃO DE ÓLEO DE PALMA NO BRASIL (OIL WORD, 2010).....</i>	<i>16</i>
<i>TABELA 2: SOLVENTES MAIS UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO COM FLUIDOS PRESSURIZADOS</i>	<i>18</i>
<i>TABELA 3: COMPARAÇÃO ENTRE OS PADRÕES DE SELEÇÃO UTILIZADOS EM PROGRAMAS DE MELHORAMENTO GENÉTICO PARA POPULAÇÕES DE DENDEZEIROS DO TIPO DURA E AQUELES OBTIDOS NESTE TRABALHO.....</i>	<i>34</i>
<i>TABELA 4: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ESTUDO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA COM FLUIDOS PRESSURIZADOS.....</i>	<i>53</i>
<i>TABELA 5: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE TRABALHO PRA A ETAPA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....</i>	<i>54</i>
<i>TABELA 6: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE TRABALHO PRA A ETAPA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL NA UNIDADE INTEGRADA.....</i>	<i>55</i>
<i>TABELA 7. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS, SOLUBILIDADE E OS RESPECTIVOS RENDIMENTOS NA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA FIBRA DA PALMA EMPREGANDO PROPANO E ETANOL COMO SOLVENTES.</i>	<i>57</i>
<i>TABELA 8: CONCENTRAÇÃO DE BETA-CAROTENO EM ÓLEO DE PALMA EXTRAÍDO COM SOLVENTES COMPRIMIDOS.</i>	<i>68</i>
<i>TABELA 9: QUANTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS NO ÓLEO DE PALMA EXTRAÍDO COM PROPANO E ETANOL COMPRIMIDOS</i>	<i>69</i>
<i>TABELA 10: RESULTADOS DO MODELO SOVOVÁ NA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA COM PROPANO, ETANOL E SUAS MISTURAS COMO SOLVENTES COMPRIMIDOS.....</i>	<i>72</i>
<i>TABELA 11: REPRODUTIBILIDADE DA UNIDADE REACIONAL.....</i>	<i>74</i>
<i>TABELA 12: COMPARAÇÃO DO PERFIL QUÍMICO DA MATÉRIA PRIMA COLHIDAS EM PERÍODOS DIFERENTES.....</i>	<i>76</i>
<i>TABELA 13: INFLUÊNCIA DO ESTADO DA MATÉRIA PRIMA.....</i>	<i>76</i>
<i>TABELA 14: BALANÇO DE MASSA NOS EXPERIMENTOS DE INTEGRAÇÃO DE UNIDADE.....</i>	<i>83</i>

GLOSSÁRIO

a_0 = área interfacial específica (m^{-1})

h = coordenada axial (m);

J = taxa de transferência de massa ($kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$)

K_f = coeficiente de transferência de massa na fase fluida (m/s);

K_s = coeficiente de transferência de massa na fase sólida (m/s);

K = massa inicial de soluto de difícil acesso (kg);

N = massa de sólido isento de soluto (kg);

O = massa inicial de soluto na fase sólida (kg);

P = massa inicial de soluto facilmente acessível (kg);

t = tempo (s);

U = velocidade superficial do solvente (m/s);

x = concentração relacionada à fase sólida isenta de soluto (kg óleo/kg sólido);

x_k = idem, no instante em que termina a extração do soluto facilmente acessível = $\frac{N}{K}$
(kg óleo/kg sólido);

x^+ = concentração na fase sólida na interface (kg óleo/kg sólido);

y = concentração na fase fluida relativa ao solvente isento de soluto (kg óleo/kg solvente);

y_r = solubilidade (kg óleo/kg solvente);

\mathcal{E} = porosidade do leito (adimensional);

ρ = massa específica do solvente (kg/m^3);

ρ_s = massa específica do sólido (kg/m^3).

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Em decorrência do progressivo esgotamento das fontes combustíveis de origem fóssil, aliado ao aumento da poluição ambiental nos centros urbanos, as fontes renováveis de energia tornaram-se um foco de grande atenção. O petróleo e o gás natural são as principais fontes energéticas responsáveis pelas emissões gasosas de poluentes, que acarretam no aumento da temperatura do planeta e problemas à saúde da população.

Assim, mesmo considerando as prioridades dadas atualmente ao petróleo, carvão e gás, existe a necessidade de um substituto energético aos combustíveis fósseis, visto que as reservas petrolíferas tenderão para o esgotamento. Além disso, é de se prever que à medida que as reservas forem ficando escassas, o preço do petróleo e seus derivados ficarão mais elevado chegando ao ponto de sua utilização como combustível não ser mais atrativa.

Desta forma, seja pelos efeitos negativos causados ao meio ambiente ou esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, o desenvolvimento de fontes energéticas alternativas se faz imprescindível. Atualmente, inúmeras pesquisas sugerem a utilização de biocombustíveis para fins energéticos, principalmente, como combustíveis. Estudos já apontam que a utilização dos biocombustíveis para fins energéticos tem uma participação crescente na matriz energética mundial, com a estimativa de que até o ano de 2050, o uso disponível deverá dobrar (MARULANDA *et al.*, 2011).

Dentre os recursos energéticos renováveis, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituição, parcial ou total, do óleo diesel em motores de ignição por compressão. Porém, apesar do óleo vegetal apresentar características comburentes, o mesmo não pode ser utilizado diretamente como combustível em função de algumas características como a elevada viscosidade que pode causar danos nos motores atuais movidos a diesel. Alguns procedimentos como diluições diretas do óleo vegetal no óleo diesel, craqueamento térmico e reações de alcoolize foram explorados pela literatura com o intuito de melhorar as características dos óleos vegetais para seu uso como biocombustível. A transesterificação tem se mostrado a rota mais indicada para esta finalidade e atualmente é a mais utilizada no mundo devido a sua simplicidade e resultados satisfatórios com relação às propriedades encontradas no produto final, conhecido como biodiesel (PATIL *et al.*, 2010; VIEITEZ *et al.*, 2011).

Apesar de ser largamente utilizado em escala industrial, o processo convencional de transesterificação catalítica alcalina possui alto custo de produção e elevada demanda de energia. Estes aspectos são devido ao processo tradicional envolver múltiplas etapas de reação, recuperação dos reagentes não convertidos, separação do catalisador dos reagentes, purificação dos ésteres, separação da glicerina e o tratamento do efluente líquido alcalino (VIEITEZ *et al.*, 2008). As maiores dificuldades estão relacionadas com a mistura reacional contendo duas fases líquidas (óleo e álcool) e com a separação do catalisador que não pode ser reciclado. Além disso, a recuperação da glicerina é difícil, o processo requer tratamento da água residual resultante das lavagens e é limitado pelo efeito nocivo da presença de água e ácidos graxos livres nos reagentes da reação (SILVA *et al.*, 2007).

A transesterificação empregando catalisadores ácidos pode minimizar alguns inconvenientes da catálise básica para a produção de biodiesel, porém a cinética da reação é muito lenta. Por outro lado, em sistemas com alto teor de acidez livre e/ou elevado conteúdo de água, a catálise ácida pode ser empregada (OLIVEIRA E OLIVEIRA, 2005a; MA E HANNA, 1999).

Alguns trabalhos na literatura apontam para o emprego de enzimas (lipases) como catalisadores para a reação de transesterificação (MAMURO *et al.*, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2005b, DALLA ROSA *et al.*, 2008). Apesar de consideráveis progressos terem sido feitos nos últimos anos na direção do desenvolvimento de sistemas enzimáticos de baixo custo, no presente momento, o elevado custo da produção e purificação de enzimas e a cinética relativamente lenta do processo tem se tornado o maior obstáculo para a produção de biodiesel em escala industriais com tais biocatalisadores (MADRAS *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2007).

Paralelamente, vários trabalhos têm sido conduzidos no intuito do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para catalisar a reação de transesterificação (CHOUHAN E SARMA, 2011; ISLAM *et al.*, 2013). A catálise heterogênea apresenta a vantagem de fácil separação do catalisador ao final do processo, eliminando a etapa de lavagem, facilitando o processo de separação do biodiesel e propiciando a obtenção de glicerina de alta pureza (acima de 98%) com aspecto límpido, incolor. A utilização de catalisadores heterogêneos minimiza os custos de separação e purificação do biodiesel e da glicerina, trazendo ainda maior atratividade a esse processo pela menor geração de efluentes, redução dos problemas de corrosão e reutilização do catalisador (Di SERIO *et al.*, 2007). A literatura mostra estudos com óxidos de magnésio (DI SERIO *et al.*, 2006; Dossin *et al.*, 2006), alumina dopada com metais alcalinos (XIE *et al.*, 2006), zeólitas (SUPPES *et al.*, 2004), argilas aniônicas (tipo hidrotalcitas), zeólitas modificadas, resinas, carbonato de cálcio, Li/CaO, Na/NaOH/Al₂O₃, entre outros (LIU *et al.*, 2007; ARANDA *et al.*, 2007; ISLAM *et al.*, 2013).

Enquanto a reação não catalítica é lenta em condições brandas de temperatura e pressão, altas conversões podem ser obtidas em curtos tempos reacionais operando-se nas proximidades do ponto crítico do álcool (ANITESCU *et al.*, 2008). De acordo com SAKA e

KUSDIANA (2001) e WARABI *et al.* (2004), os triglicerídeos praticamente apolares podem ser adequadamente solvatados em álcoois de cadeia curta no estado supercrítico. A transesterificação com álcoois supercríticos não requer uso de catalisador e não é afetada pela presença de água e ácidos graxos livres, conforme observaram VARMA e MADRAS (2007) e KUSDIANA e SAKA (2004). Adicionalmente, o processo de purificação pós-reação é simplificado pela ausência da etapa de separação do catalisador da mistura reacional. Conversões acima de 95% foram observadas por MADRAS *et al.* (2004) e RATHORE e MADRAS (2007) em 40 minutos de reação, a 350 °C e 200 bar, com etanol supercrítico e óleos de girassol e dendê, respectivamente.

Com o aumento da produção de biodiesel no mundo, cresce também a produção de óleos vegetais, visto que estes são as principais matérias-primas utilizadas. Embora a maior parte do biodiesel produzido mundialmente seja proveniente do óleo de soja, diversas oleaginosas já foram estudadas como possíveis fontes de óleos vegetais para a produção de biodiesel. No contexto nacional, a palma vem sendo considerada uma das mais promissoras oleaginosas das regiões norte e nordeste do Brasil, por se tratar de uma cultura que se adapta muito bem ao solo e ao clima dessas regiões (VIANNA, 2006).

Atualmente a extração de óleos vegetais é realizada utilizando n-hexano como solvente. Porém, não visa a obtenção de produtos com alta qualidade, baixo custo e sem prejuízos ao meio ambiente (NIMET *et al.*, 2011). Os processos de extração de óleos vegetais devem ser estudados com maior intensidade afim de que possam ser aprimorados com vistas à obtenção de produtos com alta qualidade, baixo custo e com menor prejuízo ao meio ambiente (MANTOVANI *et al.*, 2011).

Uma alternativa em potencial para a extração de óleos vegetais é a tecnologia que emprega fluidos pressurizados sub ou supercríticos. A tecnologia supercrítica é relativamente simples e baseia-se na exploração das propriedades peculiares que os fluidos apresentam próximos aos seus pontos críticos. Na proximidade do ponto crítico, o fluido apresenta elevada densidade o que confere um alto poder de solubilização. Nesta região, pequenas alterações na temperatura e/ou pressão do sistema geram pronunciadas mudanças na densidade, por consequência, no poder de solubilização. Essa característica atribui aos fluidos próximos aos seus pontos críticos uma grande vantagem em relação aos fluidos convencionais, pois as densidades dos solventes líquidos convencionais só podem ser alteradas com a adição de outros solventes ou então por um aumento considerável na temperatura e pressão. Além disso, quando se emprega fluidos que são gasosos em condições ambientes, a separação entre o solvente e o soluto requer apenas a diminuição da pressão,

enquanto que para solventes convencionais são necessárias novas etapas de separação (NIMET *et al.*, 2011).

Dentre os fluidos utilizados em condições supercríticas, o dióxido de carbono tem sido o mais bem aceito diante de seus numerosos atrativos, tais como condições supercríticas brandas, atóxico, não inflamável, baixo custo e de fácil obtenção. Por outro lado, o dióxido de carbono não é um bom solvente para os óleos vegetais. Em função de sua apolaridade, os triglicerídeos são adequadamente solvatados por hidrocarbonetos. Dentre estes solventes, o propano possui alto poder de solvatação dos óleos vegetais, é relativamente barato e, por ser gasoso em condições ambientes, não deixa resíduo tóxico. Em face de sua boa capacidade de solubilizar os triglicerídeos, as pressões envolvidas na extração de óleos vegetais utilizando propano pressurizado são moderadas e muito menores do que aquelas utilizadas na extração com dióxido de carbono supercrítico (FREITAS *et al.*, 2008; NIMET *et al.*, 2011).

A extração com líquido pressurizado (PLE) consiste na aplicação de solventes líquidos sob pressão para a obtenção de produtos naturais. Sua eficácia tem sido comparada a outras técnicas modernas e a procedimentos clássicos quanto à composição dos extratos obtidos. A maioria dos trabalhos foca a obtenção do óleo total presente nas amostras, visando a caracterização química de tais óleos (NIMET *et al.*, 2011). Por outro lado, não foi identificada a aplicação de tal técnica para o óleo de dendê.

Atualmente, dada a sua excelente capacidade de solvatação dos óleos vegetais, aliado ao baixo ponto de ebulição, o que permite uma separação mais facilitada, o n-hexano continua a ser o solvente mais utilizado para a extração de óleos vegetais. O emprego industrial de fluidos pressurizados para tal fim ainda encontra resistências, principalmente devido à ausência de dados operacionais para avaliar econômica e tecnicamente o processo.

O emprego de etanol como solvente para a extração de óleos vegetais tem se tornado foco de investigação de alguns trabalhos da literatura (SARUBBO *et al.*, 2003; GONÇALVES *et al.*, 2002); GONÇALVES *et al.*, 2004; FREITAS *et al.*, 2008) O etanol não é um solvente comparável ao n-hexano para os triglicerídeos, porém pode propiciar uma melhor separação do óleo e de compostos minoritários com elevado interesse comercial (GONÇALVES *et al.*, 2002; GONÇALVES *et al.*, 2004). Nos últimos anos, em função do crescente interesse por solventes biocompatíveis, aliado a elevada atenção devotada aos biocombustíveis, o emprego de álcoois para extração de óleos vegetais tem despertado novo interesse.

A alcoólise direta do óleo da biomassa comparada à rota convencional vem sendo apresentada com bons valores de rendimento em biodiesel, denominando-se esse processo de transesterificação *in situ* (HARRINGTON *et al.*, 1985). O processo se traduz num método

direto de produção de biodiesel onde a conversão do óleo da biomassa ocorre diretamente para monoésteres, eliminando assim a etapa de extração necessária para obter a matéria prima. Todavia, o processo é bastante limitado, carecendo de matérias prima com baixo índice de umidade e acidez, além de oleaginosas com pequeno teor de fosfolipídeos ser também desejado (EHIMEN *et al.*,2009).

Embora a literatura relate diversos sistemas para extração e produção de biodiesel usando óleos vegetais como matéria prima (GONÇALVES *et al.*,2004; TRENTIN *et al.*,2011), não existe um processo integrado com finalidade de extração e produção de biodiesel.

A partir do exposto, o presente trabalho está focado no desenvolvimento de um processo integrado que viabilize a extração de óleo vegetal e produção direta de biodiesel utilizando fluidos pressurizados. O óleo vegetal empregado será o de palma pela potencialidade comercial do mesmo no cenário nacional e internacional. Os solventes serão o propano, pelas características atraentes do mesmo no processo de extração, e o etanol, para agir como solvente e reagente do processo de obtenção do biodiesel. Para tal, os seguintes objetivos gerais e específicos foram traçados:

Objetivo Geral

O presente projeto de tese teve por objetivo geral o desenvolvimento de um processo que viabilize a extração de óleos vegetais acoplado à produção de biodiesel etílico. Para alcançar este objetivo mestre será utilizada a tecnologia que emprega fluidos pressurizados em ambas as etapas de extração e de reação.

Objetivos Específico

Os objetivos específicos do presente trabalho podem ser encarados como metas do mesmo e foram assim traçados:

- a) Quanto à etapa de extração do óleo de dendê empregando solventes pressurizados
 - ✓ Investigar o efeito de variáveis do processo de extração do óleo de dendê sobre o rendimento da extração empregando propano como solvente da extração;
 - ✓ Avaliar o efeito da extração do óleo de dendê empregando etanol e misturas etanol e propano como solventes;
 - ✓ Avaliar as características dos óleos extraídos no tocante ao perfil químico e propriedades físicas como densidade;
 - ✓ Realizar a modelagem matemática da cinética de extração empregando modelos de extração com fluidos pressurizados disponíveis na literatura.
- b) Quanto ao processo de produção de biocombustíveis em meio pressurizado:
 - ✓ Investigar a influência da pureza do óleo de dendê (extraído diretamente ou purificado para remoção de fosfolipídios e carotenoides) sobre o rendimento em ésteres da reação de etanólise de óleo de dendê em meio etanol supercrítico;
 - ✓ Avaliar o efeito de variáveis de processos de produção de biodiesel em reator tubular contínuo pressurizado (temperatura, pressão, tempo de residência e razão molar entre reagentes) sobre o rendimento em ésteres da reação de etanólise de óleo de dendê em meio etanol supercrítico;
- c) Quanto ao processo unificado:
 - ✓ Propor estratégias para o acoplamento do processo de extração e produção direta de biodiesel a partir do óleo de dendê.

A revisão da literatura acerca do tema da presente tese é apresentada no Capítulo II, onde são evidenciados os aspectos históricos a respeito da utilização dos óleos vegetais como

combustível alternativo ao diesel; a palma como matéria prima de óleos vegetais; extração em meio supercrítico e a utilização da palma como fonte de triglicerídeos para a reação de transesterificação com fluido supercrítico.

No capítulo III segue o desenvolvimento da metodologia experimental e materiais empregados na realização deste estudo. No capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados obtidos para os experimentos realizados. O Capítulo V apresenta as conclusões observadas e as perspectivas dos trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será apresentada a revisão da literatura sobre os principais assuntos abordados neste trabalho: biodiesel; transesterificação de óleos vegetais; fluidos supercríticos; transesterificação em alcoóis supercríticos; processos integrados para a produção de biodiesel.

2.1 Matriz Energética

As fontes de energia são extremamente importantes no cotidiano dos seres humanos, devido ao fato de originarem eletricidade, combustíveis que movimentam as indústrias e principalmente os meios de transportes, viabilizando as atividades comerciais, domésticas e de serviços. Contudo, a energia encontrada na natureza precisa ser transformada nas refinarias de petróleo, nas usinas hidrelétricas, nas termelétricas, nas term nucleares; entre outras (SAKA e KUSDIANA, 2001). Em uma época em que o aquecimento global e a poluição ambiental são fatos incontestáveis, tornou-se prioridade a alteração da matriz energética para amenizar o impacto ambiental.

Devido ao processo de seleção natural, nossa biosfera funciona num círculo fechado com múltiplos ciclos naturais que se completam no encargo da eficiência. Esses ciclos são sempre entrelaçados para a obtenção de uma eficiência máxima com um número mínimo de recursos naturais, assim o desperdício de um produto natural torna-se alimento (energia) para outro (BUNYAKIAT *et al.* (2006); HAWASH *et al.* (2009); LIM *et al.* (2010); CHOI *et al.* (2011); SONG *et al.* (2008); SAWANGKEAW *et al.* (2011)).

O próximo estágio de evolução da humanidade será provavelmente construído com base no desenvolvimento de produtos e serviços que levem em conta tais ciclos. Ainda se tem tempo para aprender com a natureza a maximizar os recursos naturais que ela nos provê e aprender a recuperar a energia que sobra dos outros ciclos. Quando visto por esse novo ângulo do ciclo energético, os combustíveis alternativos (biocombustíveis) se enquadram muito bem a esse contexto como pode ser aferido na Figura 1. Pode-se constatar também pela Figura 1 que existe o aproveitamento até dos subprodutos naturais, o que se denota como biocombustível de 2ª geração. Define-se como combustível de 2ª geração, combustíveis

sintéticos produzidos a partir de biomassa, cujo objetivo é semelhante aos combustíveis fósseis, mas com a preocupação ambiental.

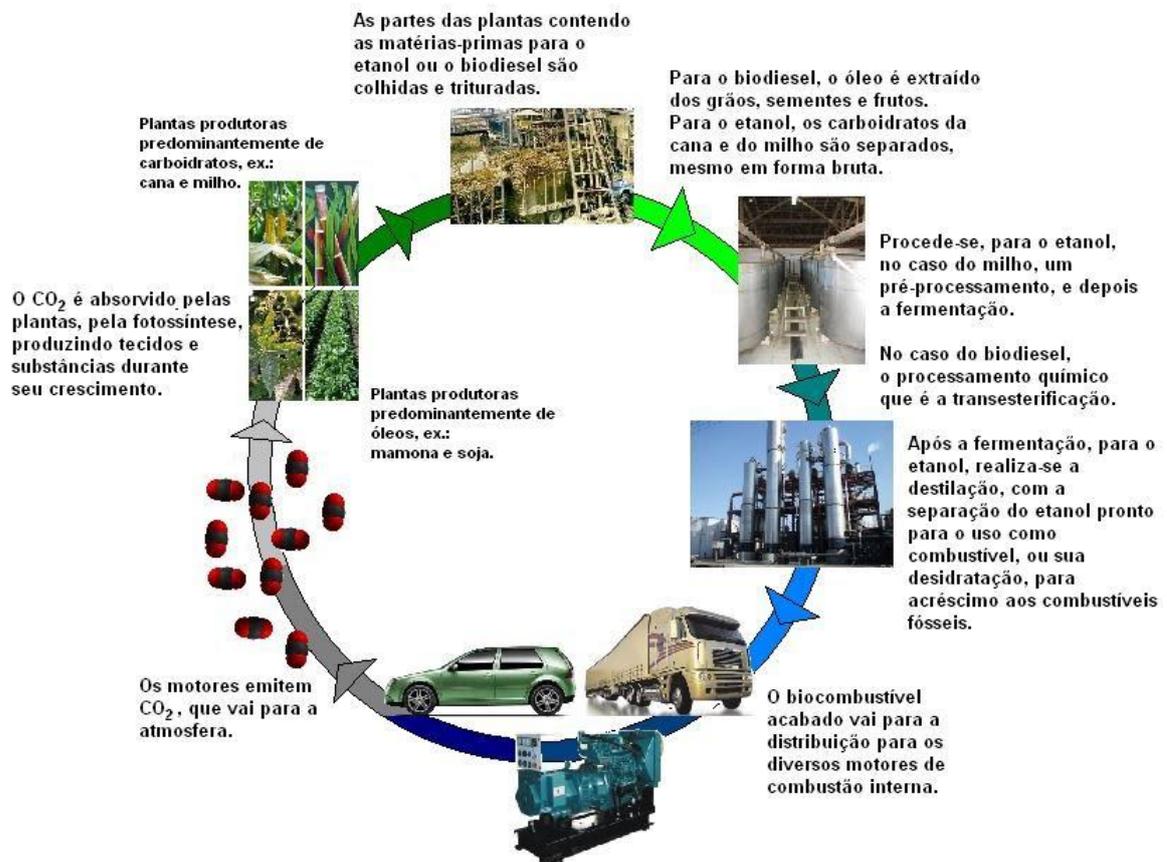


Figura 1: Ciclo de vida do aproveitamento dos recursos naturais enfatizando a produção de biocombustíveis.

2.2 Biodiesel como Energia Alternativa

Há um consenso de que a solução destas questões ambientais e o controle sobre os riscos do mau uso das fontes energéticas presentes na natureza estão no desenvolvimento e na maior utilização de fontes energéticas limpas e renováveis. Um combustível alternativo deverá ser viável tecnicamente, economicamente competitivo, ambientalmente seguro e prontamente disponível. Neste encadeamento surge o biodiesel (JESUS, 2010). O biodiesel, biocombustível derivado de fonte renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, contribui para a redução da temperatura global do planeta e dos custos com a saúde, proporciona emprego e renda, é totalmente miscível em óleo diesel mineral, aumenta a lubricidade do combustível melhorando o desempenho do motor, é biodegradável e não tóxico (CHOI *et al.*, 2011).

No Brasil, se destacam dois bicombustíveis líquidos: O etanol ou álcool etílico, que é obtido da fermentação de açúcares, hidratação do etileno ou redução a acetaldeído, E o biodiesel, que são por ésteres de ácidos graxos, ésteres alquila (metila, etila ou propila) de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ANP, 2010). . A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e afirma que biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Uma série de espécies vegetais presentes no Brasil pode ser usada na produção do biodiesel, dentre elas soja, palma ou dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso.

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Este trâmite foi estabelecido pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, após estudos de que esta quantidade adicionada não exigiria mudança nos motores veiculares. A contínua elevação no percentual adicional de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel, indicando a experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biodiesel (ANP, 2010). O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual em 2009, na ordem de 1,6 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2010, para cerca de 4,7 bilhões de litros (ANP, 2010).

2.3 Óleos Vegetais

Os principais componentes de óleos vegetais e gorduras animais são os triacilgliceróis, mais conhecidos como triglicerídeos. Quimicamente, triglicerídeos são formados por três ácidos graxos conectados com um álcool, glicerol, também conhecido como glicerina, conforme ilustrado pela figura 2. Tipicamente, triglicerídeos de óleos e gorduras contêm diversos tipos de ácidos graxos, de forma que cada óleo e gordura têm um perfil ou composição distinta, em termos de combinação dos ácidos graxos. Uma vez que diferentes ácidos graxos possuem diferentes propriedades físicas e químicas, o perfil de ácidos graxos é possivelmente o principal parâmetro a influenciar as propriedades de óleos vegetais e gorduras animais (KNOTHE *et al.*, 2005).

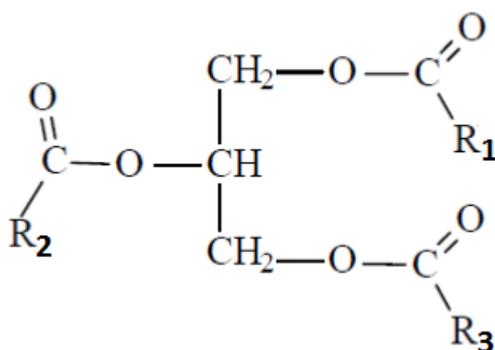


Figura 2:Molécula de um triacilglicerol composta por (R1, R2 e R3) cadeias de carbonos tipicamente contendo entre 12 e 24 átomos (KNOTHE et al., 2005)..

Os triglicerídeos são oriundos de origem animal e vegetal. A principal diferença entre eles esta na consistência sólida em temperatura ambiente daqueles de origem animal em função da maior quantidade de ácidos graxos saturados presentes. As ligações duplas geralmente presentes na maioria dos ácidos graxos vegetais condizem em “dobras” na geometria das moléculas, de forma que fica mais difícil uma conformação física que permita uma atração inter-molecular tão forte como nos ácidos graxos saturados. Com isso, ácidos graxos com pesos moleculares muito próximos podem possuir pontos de congelamento muito distintos. Por exemplo, para ácidos graxos de origem animal o ponto de congelamento é em torno de 70°C, ao passo que para óleos vegetais este valor gira em volta de 15°C (GERPEN *et al.*, 2005).

A partir destas características, pode-se definir que a viscosidade de um óleo vegetal está relacionada também com a presença de cadeias saturadas. Os óleos vegetais possuem uma viscosidade muito superior à do diesel mineral, daí raramente serem utilizados *in natura* em motores diesel. Os óleos vegetais em seu estado natural, além dos triacilgliceróis, podem conter também na sua composição, pequenas quantidades de ácidos graxos livres, fosfolípidios, esteróis e tocoferóis. Essas substâncias são capazes de alterar sua cor, sabor e aroma. Para remover estas substâncias, os óleos brutos são submetidos ao processo de refino, que geralmente inclui etapas de degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização.

Degomagem

A degomagem é considerada a primeira etapa do processo de refino do óleo que consiste na remoção de fosfatídios do óleo bruto. Os fosfatídios são também conhecidos como gomas. Esta etapa está muito ligada com o processo de extração, uma vez que muitas

indústrias não refinam o óleo durante a extração, sendo necessário fazer a remoção das gomas que podem rancificar o óleo durante o período de armazenamento ou transporte até a unidade refinadora.

Neutralização

A segunda etapa tem por finalidade básica neutralizar os ácidos graxos livres, que provocam mau cheiro e desprendimento de gases quando aquecidos. A acidez é um fator que varia com a qualidade da matéria-prima, com o tempo de estocagem, com a presença de gomas, entre outros. A neutralização elimina também fosfolipídios e seus complexos metálicos (Fe, Ca e Mg) e pode também remover pigmentos e esteróis.

Clareamento

O processo tem a finalidade de diminuir a quantidade de impurezas e substâncias que conferem cor ao óleo. Algumas dessas substâncias agem como agentes catalíticos que podem ser prejudiciais à sua estabilidade. Além disso, a clarificação pode corrigir eventuais falhas que ocorram durante os processos de degomagem e neutralização, e facilitar a desodorização. As principais impurezas retiradas do óleo são: pigmentos com clorofila e seus derivados, carotenos, fosfolípideos, sabões, produtos de oxidação como peróxidos, metais, umidade.

Desodorização

A quarta e última etapa da purificação do óleo é a desodorização. A mesma tem propósito de eliminar substâncias que provocam odores ou sabores indesejáveis ao óleo, que surgem em geral quando de seu aquecimento. As substâncias eliminadas pela desodorização são: ácidos graxos livres, peróxidos, cetonas e aldeídos, terpenos, ácidos graxos de baixa massa molecular como o butírico e o caprótico, que transmitem fortes odores, além dos pigmentos naturais.

2.3.1 Fonte dos Óleos vegetais

Levando em consideração que a quase totalidade da produção mundial de óleos vegetais é destinada ao mercado alimentício, vê-se a necessidade de um aumento brutal na sua escala de produção para deslocar um percentual significativo dos combustíveis fósseis (FERNANDES *et al*, 2007). Atualmente, três oleaginosas são produzidas em larga escala e tem importância diferenciada no mercado internacional de óleos vegetais, sendo responsáveis por mais de 80% da produção global:

1. A palma africana ou dendezeiro, única oleaginosa de onde se extrai dois tipos de óleos: óleo de palma ou azeite de dendê, cuja extração é feita da polpa do fruto, e óleo de palmiste, onde sua fonte é a amêndoa ou semente;
2. A soja que historicamente é a oleaginosa mais cultivada no mundo, principalmente para a obtenção de farelo, fonte protéica usada em larga escala na alimentação;
3. A colza, principal oleaginosa produzida na Europa e insumo mais usado hoje para a produção de biodiesel.

No Brasil, ocorre um elevado consumo de óleo de soja, contudo vem aumentando gradativamente o consumo de óleos de diferentes oleaginosas como: canola, girassol, oliva e linhaça, fato atribuído às características desses óleos como alimentos funcionais. A figura 3 demonstra as possibilidades do cultivo de oleaginosas no território brasileiro.



Figura 3: Oleaginosas propícias a determinadas regiões do Brasil (OIL WORLD, 2009).

É perceptível aferir que nas regiões norte e nordeste o dendê possui uma adaptação bem estável. Próximo ao estado de Sergipe, existe uma ampla extensão territorial com esse cultivo, que é a costa do dendê. Essa região se encontra no recôncavo baiano e é composta pelos municípios de Cairú, Camamu, Igrapiúna, Ituberá, Maraú, Nilo Peçanha, Taperoá e Valença. O dendê possui uma produtividade de óleo substancialmente maior que a das demais oleaginosas cultivadas em escala comercial no mundo. Segundo OIL WORD (2009) a plantação de soja, mesmo com 43% de toda a área plantada de oleaginosas, contribui com

apenas 27% de toda a produção de óleo, ao passo que a participação que o dendê possui na produção mundial de óleos vegetais chega a 38%.

2.3.2 Dendê ou Palma Africana

O dendezeiro ou *Elaeis guineensis* Jaquim é uma palmeira originária da costa oriental da África, mais especificamente do Golfo da Guiné. É uma planta da família das Palmáceas e típica de regiões tropicais. O óleo originário dos frutos desta palmeira, o azeite de dendê, é consumido há mais de 5.000 anos. O indício inicial da introdução desta palmeira no continente americano se deu a partir do período do século XV, coincidindo com o início do tráfico de escravos entre a África e o Brasil (VIANNA, 2006).

COSTA (2007) relata que o dendezeiro possui uma vida útil na faixa de 20 a 30 anos, sendo que a produção de cachos tem início três anos e meio após o plantio. A partir dos frutos do dendê é possível extrair dois tipos de óleo, como foi mencionado anteriormente. O óleo de dendê ou de palma que é obtido a partir da polpa (mesocarpo) e o óleo de palmiste oriundo da amêndoa. A figura 4 apresenta vistas da planta, dos frutos e do óleo de palma.



Figura 4: Plantação, fruto e óleo de dendê

VILLELA (2009) apresenta quatro diferentes tipos de dendezeiro, afirmando que variam de acordo com a espessura da casca e a quantidade de polpa sobre o fruto:

- ✓ Dura: Possui casca (endocarpo) de 2 a 5 milímetros, que representa algo entre 20% e 40% do peso do fruto e contém entre 35% e 55% de polpa sobre o fruto. É o tipo mais encontrado entre os dendezeiros naturais e comercialmente;
- ✓ Macrocária: Possui casca grossa, que varia entre 4 e 8,5 mm e representa cerca de 40% do fruto, daí não ter importância econômica;
- ✓ Pisífera: A grande característica desta variedade do dendezeiro é a ausência do endocarpo. Está presente em 1% dos dendezeiros naturais;

- ✓ Tenera: Possui casca de 1 a 2,5mm, que representa menos de 20% do fruto e contém entre 60% a 90% de polpa sobre o fruto. Encontra-se presente em apenas 3% dos dendzeiros naturais, cuja origem é resultante do cruzamento da Dura com a Piscífera.

O grande crescimento na produção de óleo de dendê na última década decorre principalmente, dos investimentos efetuados na Malásia e, mais recentemente, na Indonésia. Os dois países respondem por quase 87% da oferta. Os principais mercados importadores do produto são em ordem crescente, China, Índia e a União Europeia, responsáveis por mais da metade do consumo (OIL WORD, 2009).

O consumo de óleo de dendê vem crescendo ao longo dos últimos anos. Segundo SANTOS (2008) o consumo mundial de óleo de dendê cresceu a uma taxa média de 12% ao ano entre os anos de 1999 e 2007. Neste período, o crescimento composto anual médio (Compound Annual Growth Rate, CAGR) do óleo de palma foi de aproximadamente 8,5% para a produção física e 8,4% para a produção em valores monetários. Em 2007, a produção total mundial ultrapassou o montante de 38 milhões de toneladas. A Figura 5 apresenta a evolução da produção mundial entre os anos de 1999 e 2007.

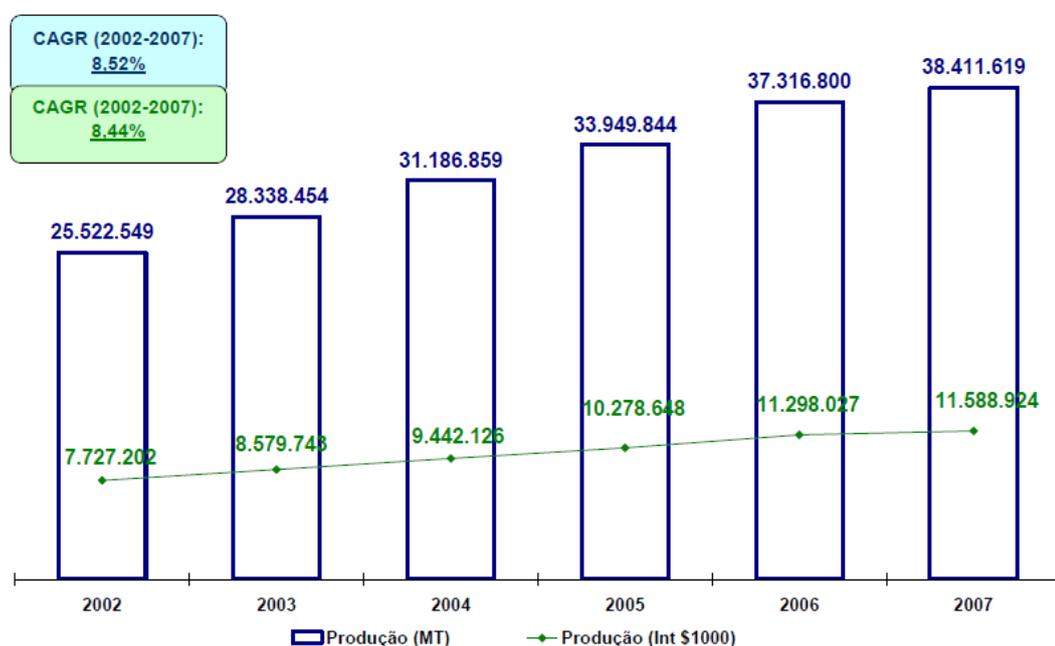


Figura 5: Evolução da produção de óleo de palma no mundo segundo FAOSTAT (2010).

Atualmente, o sudeste asiático é a região onde se encontra os maiores plantios de palma no mundo. Destacam-se nesta região países como Indonésia (com aproximadamente 44% da produção mundial em 2007) e Malásia (41%), além da Tailândia e da Papua Nova

Guiné. Países do oeste da África como Nigéria e Costa do Marfim, juntamente com países da América do Sul como Colômbia, Equador e Brasil, também produzem óleo de palma, porém em escala significativamente menor.

Produtividade Brasileira

No Brasil o estado do Pará destaca-se como maior produtor nacional de dendê, com aproximadamente 90% de toda a área plantada e 95% de toda a produção de óleo no Brasil em 2007. Ou seja, de 67.453 hectares que produziam dendê em 2007 no Brasil, 59.543 estão concentrados no Pará. A Tabela 1 mostra a participação dos três maiores Estados produtores de dendê no Brasil, assim como quais empresas estão estabelecidas nestes locais e suas respectivas participações no mercado brasileiro.

Tabela 1: Produção de óleo de palma no Brasil (Oil Word, 2010).

Estado	Área Plantada (hectare)				Produção de Óleo (ton.)			
	2004	2005	2006	2007	2004	2005	2006	2007
Pará	51.891	55.066	57.597	59.543	131.737	152.412	156.062	152.200
Agropalma	35.332	36.843	38.691	39.543	104.510	125.692	125.000	121.000
Denpasa	742	742	742	1.500	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Codenpa	700	1.500	1.500	2.700	3.970	3.700	4.155	3.000
Dentauá	3.500	4.100	4.100	3.500	7.150	7.500	7.150	7.500
Palmasa	4.100	4.191	4.500	4.200	6.827	6.520	7.557	6.000
Marborges	3.317	3.490	3.864	3.800	9.280	9.000	11.600	11.200
Mejer/Yossan	4.200	4.200	4.200	4.300	n.d.	n.d.	600	3.500
Bahia	5.800	5.800	5.800	1.400	15.715	17.200	4.200	8.000
Oldesa	4.000	4.000	4.000	1.000	7.515	9.000	4.200	4.000
Opalma	1.800	1.800	1.800	400	2.400	2.400	n.d.	n.d.
Mutupiranga	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.800	5.800	n.d.	n.d.
Jaguaribe	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Roldões	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.000
Amazonas	2.910	2.910	2.910	6.510	400	400	n.d.	n.d.
Caiaué	2.500	2.500	2.500	2.500	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Embrapa	410	410	410	4.010	400	400	n.d.	n.d.
TOTAL	60.601	63.776	66.307	67.453	147.852	170.012	160.262	160.200

Os principais motivos para o cultivo e incentivo na produção de dendê são: i) baixo custo de produção comparado com outras culturas de natureza similar; ii) alta produtividade de óleo por hectare; e iii) procura por óleos mais puros e livres do processo de hidrogenação para a fabricação de alimentos. Devido ao óleo de palma não possuir gordura “trans” sua utilização se torna ideal para fins alimentícios como óleo de cozinha ou como ingrediente para a fabricação de biscoitos, margarinas e etc. Esse óleo possui quantidades significativas de antioxidantes, o que também o torna atrativo para a indústria química e de cosméticos. O

dendê é considerado também fonte de vitamina A, com um elevado teor de carotenoides. (SANTOS, 2008).

2.3.3 Processos de Extração dos Óleos Vegetais

Nos últimos anos, a alta demanda pelos óleos obtidos de matérias-primas vegetais tem aumentado o interesse por novos processos de extração, visando melhorar a qualidade dos extratos obtidos das oleaginosas, assim como, baixar custos operacionais de processo (MAUL, 2000). Tradicionalmente os métodos para extração de óleo a partir de sementes oleaginosas são a prensagem e a extração com solvente (Soxhlet), ou a combinação de ambos os métodos. O processo de extração por prensa mecânica realiza o esmagamento das sementes removendo parcialmente o óleo. Este procedimento pode ser precedido de um aquecimento controlado dos grãos, visando assim aumentar o rendimento da extração. Rendimento esse, que pode variar de acordo com o tipo de matéria-prima (NIMET *et al.*, 2011). No processo tradicional de extração do dendê, empregam-se temperaturas elevadas, que degradam os carotenoides presentes no óleo. Para evitar que isto ocorra, são necessárias rotas alternativas para a extração do óleo vegetal, que apresente o uso de temperaturas menores para preservar compostos termolábeis de valores agregado, tais como os carotenoides (CHOI *et al.*, 2011).

Alguma atenção tem sido voltada para técnicas alternativas, como a extração supercrítica. Tal fato é resultado das propriedades dos solventes quando no estado supercrítico e da crescente disponibilidade de equipamentos para alta pressão. Com isso, a extração com solvente pressurizado tem se tornado constante objeto de estudo, com possibilidades de aplicação bem atrativas (MUKHOPADHYAY, 2000). Em virtude das propriedades físico-químicas dos fluidos supercríticos, tais como a alteração na densidade e baixa viscosidade, ocorre um aumento do poder de difusão do fluido na matriz vegetal. A facilidade de difusão aliada à densidade alta do fluido, melhora a solvatação do óleo pelas moléculas do fluido solvente e, portanto, aumenta a transferência de massa entre a matriz e o fluido, permitindo desta maneira extrações mais eficientes, utilizando volume menor de solvente e tempo menor de extração quando comparado ao processo de extração convencional (MANTOVANI *et al.*, 2011).

O processo de extração supercrítica é baseado principalmente na solubilização do soluto de interesse em solventes no estado supercrítico. Assim, a solubilidade do produto desejado em solventes supercríticos é um dado de fundamental importância para a escolha do solvente, determinação dos rendimentos, dimensionamento e otimização do processo de extração (FREITAS *et al.*, 2007). Os fluidos utilizados na extração supercrítica devem

apresentar alguns requisitos como: boa solubilidade no soluto a ser extraído; ser inerte no produto; de fácil separação do produto; ter custo baixo; boa pressão crítica (MANTOVANI *et al.*, 2011).

Segundo JESUS *et al.* (2013), além das vantagens inerentes ao processo tais como a redução do tempo de extração e diminuição ou isenção de solventes no produto final, a extração com fluidos supercríticos demonstrou ser altamente seletiva na extração de compostos diferenciados, como carotenoides por exemplo.

Uma inspeção na literatura revela que é relativamente abundante a variedade de compostos que podem ser usados como fluidos supercríticos. Na Tabela 2 a seguir são apresentados alguns fluidos que podem ser utilizados, juntamente com os parâmetros de pressão crítica (P_c), temperatura crítica (T_c) e densidade crítica (C_c).

Tabela 2: Solventes mais utilizados na Extração com Fluidos Pressurizados .

Substancia	$T_c(^{\circ}C)$	$P_c(BAR)$	$C_c(g/cm^3)$
CO₂	31	72,85	0,469
NH₃	133	111,54	0,236
Água	374	217,17	0,326
N₂O	36	71,5	0,452
Metano	-82	45,41	0,169
Etano	32	48,17	0,203
Propano	97	41,85	0,217
Pentano	197	33,26	0,237
Etileno	9	49,65	0,218
Tolueno	319	40,57	0,292
Metanol	240	79,86	0,272
Etanol	241	60,61	0,276
acetona	235	46,39	0,279
Éter Etílico	194	35,93	0,265

De todos os fluidos possíveis utilizados na extração supercrítica, o dióxido de carbono é o mais utilizado devido a algumas vantagens que fazem do mesmo o solvente mais pesquisado no que concerne à extração supercrítica de produtos alimentícios: condições críticas amenas (31,1°C e 72,85 bar), o que diminui os custos de compressão, facilita a

separação após a extração e permite o processo à baixa temperatura evitando degradações térmicas; alta volatilidade; baixa viscosidade e alta difusividade (facilitando a penetração em matrizes sólidas); baixa entalpia de vaporização; disponibilidade; atoxidade; não inflamabilidade; baixo custo; baixíssima reatividade (SOARES *et al.*, 2007).

Outros gases que também apresentam, em seu estado supercrítico, interessantes propriedades solventes são utilizados para a extração de plantas e outros materiais. Entretanto, por razões de custo, perigo de explosão, toxicidade, inflamabilidade e propriedades físicas adversas, poucos deles são usados comercialmente.

Estudos mostram que o propano em condições subcríticas também tem sido utilizado para extração de produtos naturais. Embora não apresente muitas das qualidades do dióxido de carbono, em algumas situações, é um solvente melhor para extração de óleos e produtos naturais. O propano é relativamente barato e não deixa resíduo tóxico. Além disso, as pressões envolvidas na extração de óleo utilizando propano são mais baixas do que aquelas com CO₂ supercrítico, e a solubilidade de óleos vegetais em CO₂ supercrítico é menor se comparada à solubilidade em propano, pois o propano líquido ou pressurizado é completamente miscível no óleo a temperatura ambiente. Do ponto de vista econômico processos com baixas pressões e temperaturas podem reduzir custos na extração, com alto rendimento, em menor tempo, e conseqüentemente menor consumo de solvente. (HEGEL *et al.*, 2007; CORSO *et al.*, 2008; FREITAS *et al.*, 2008; MANTOVANI *et al.*, 2011; NIMET *et al.*, 2011).

CORSO *et al.*, (2008) estudou a extração do óleo de gergelim utilizando CO₂ supercrítico e propano subcrítico como solventes. Para o CO₂ utilizou temperaturas de 40, 50 e 60 °C e de pressões de 19, 22 e 25 MPa, enquanto para o propano utilizou temperaturas de 30, 45 e 60 °C e de pressões de 8, 10 e 12 MPa. Verificou-se que as condições de extração não modificaram a composição em ácidos graxos do óleo de gergelim e que o propano apresentou maior poder de solvatação do óleo de gergelim, se comparado ao CO₂ e ao método tradicional de extração Soxhlet.

O etanol também é uma alternativa interessante como solvente para óleos vegetais. Atualmente, seu uso como solvente é normalmente realizado na indústria de processamento da soja. Esse processo tem a vantagem de eliminar a etapa de destilação do solvente da micela extraída (óleo + solvente) por um simples período de resfriamento (até 30°C), obtendo-se duas fases distintas, uma micela rica em óleo e outra em álcool. Em temperatura mais elevada, se obteve a diminuição da viscosidade do óleo e um aumento de solubilidade que permitiu ao etanol interagir com o óleo e carregá-lo para fora da célula. (HAWASH *et al.* 2009).

O método de extração com líquidos pressurizados (PLE) também é bastante promissor na área de óleos vegetais. A PLE trabalha com solventes na região subcrítica, onde procura facilitar a extração dos analíticos da amostra aplicando pressões em torno de 100 bar. FREITAS *et al.*(2008) exploraram esse processo para a extração de óleo de semente de uva. Os autores concluíram que: a temperatura mostrou ter um efeito significativo pronunciado sobre o rendimento de óleo extraído; a polaridade do solvente é fator de influência dominante no processo de extração, tanto na quantidade de óleo como na qualidade do extrato obtido; o processo mostrou ser mais seletivo para a extração de óleos com elevados teores de compostos antioxidantes como vitamina E e catequinas.

2.3.4 Modelagem Matemática do Processo de Extração de Óleos Vegetais

A análise das curvas de extração e sua modelagem tem uma grande importância, não só para a compreensão do mecanismo de extração em si, mas para estabelecer os principais fatores necessários para uma descrição matemática e posteriormente um aumento de escala. Modelos matemáticos foram propostos na literatura com diversos níveis de complexidade na descrição do fenômeno de extração (PRONYK e MAZZA, 2009). Vários parâmetros tem influência na extração, desde a temperatura, pressão de extração, o tamanho das partículas, o tempo de extração e a vazão do solvente, parâmetros influenciam no rendimento do processo (FERNANDES *et al.*, 2007).

Os modelos utilizados para descrever a extração de óleos vegetais com fluidos supercríticos consideram que as partículas são acondicionadas dentro de uma coluna, denominada de extrator. Com isso parte de algumas hipóteses simplificadoras, empregada pela maioria dos autores, tais como: operação isotérmica; não possui variação de pressão através do extrator; porosidade e densidade constante (SOVOVÁ, 1994).

Vale acrescentar também que, geralmente, se assume que a solubilidade do soluto em solvente supercrítico é baixa, portanto, a densidade do fluido, a dispersão axial, e velocidade do fluido permanecem aproximadamente constante (CORSO *et al.*, 2010). Tais suposições tem finalidade de reduzir o número de equações necessárias para descrever o processo de extração (NIMET *et al.*, 2011).

Segundo GASPAR *et al.*(2003) os modelos reportados na literatura geralmente pertencem a três categorias distintas: modelos empíricos; modelos baseados principalmente no balanço de massa na fase fluida; modelos cujo foco principal é o balanço de massa na fase sólida. De acordo com DEL VALLE *et al.* (2005) os modelos empíricos carecem de significação física e, portanto, torna-se difícil prever os seus parâmetros de ajuste. No caso

dos modelos baseados no balanço de massa para a fase fluida, a maior parte do mecanismo de transferência de massa intrapartícula é perdida.

Segundo SOVOVÁ (2005), que aplica modelo empírico baseado no modelo proposto para extração de óleos essenciais de folhas e flores, o processo de extração ocorre em duas fases diferentes. São elas: A resistência de transferência interna de massa, onde supõem que o soluto é extraído a uma taxa constante, pois a quantidade máxima de soluto extraído nesta primeira fase é menor do que o valor de solubilidade. Na segunda etapa, a extração começa a ocorrer a partir do núcleo da partícula e a resistência de transferência de massa torna-se mais significativa.

Os modelos concentrados em balanços na fase sólida têm sido considerados os mais adequados para o processo de extração de óleos essenciais, devido ao fato de que o transporte intrapartícula é, normalmente, o fator limitante para a extração (DEL VALLE *et al.*,2005; COCERO *et al.*,2001).

COCERO *et al.* (2001) propôs um modelo matemático em balanço com base na massa do extrator, com finalidade de visualizar uma melhor descrição dos fenômenos de transferência de massa durante o processo de extração. Este modelo considera que a extração do soluto com SC-CO₂ a partir de uma matriz sólida porosa possui diferentes etapas de transferência de massa consecutivas e suas características principais são: o sistema de extração é um leito fixo (figura 6), composto por fase sólida ou estática e fluida; o soluto é considerado um composto pseudo-único com um comportamento global de mistura de diferentes componentes; a taxa de fluxo de solvente é considerada constante, bem como a densidade e a viscosidade do SC-CO₂; os gradientes de pressão e a temperatura são assumidos como sendo insignificantes e, por conseguinte, nenhuma variação na velocidade superficial ao longo do leito fixo é levada em consideração.

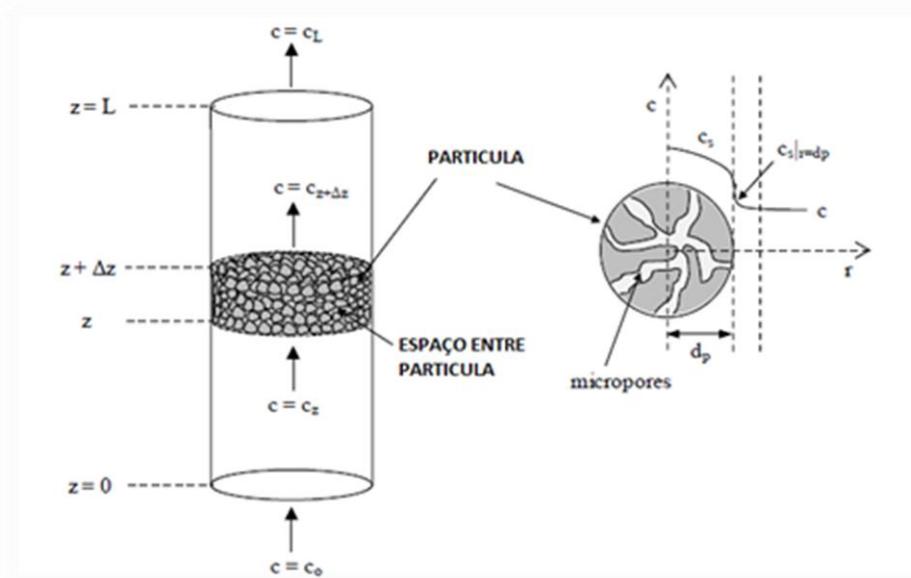


Figura 6:Esquema do extrator em fluido supercrítico preenchido com uma matriz sólida porosa fixa.

GARMUS *et al.* (2013) relatam uma tendência de se atribuir uma importância crescente ao estudo da matriz vegetal em trabalhos de modelagem. A cinética de extração de óleos essenciais a partir de matrizes vegetais depende não apenas das condições operacionais do processo, mas também da própria morfologia da planta, ou seja, em que parte da estrutura da matriz fica armazenada o óleo essencial e, portanto, qual a facilidade de acesso do solvente ao óleo.

2.4 Produção de Biodiesel

A utilização dos óleos vegetais *in natura* como substitutos do óleo diesel é incompatível devido a diversos fatores, tais como problemas de carbonização e depósitos nos bicos injetores e nas válvulas e desgaste prematuro de pistões, anéis de segmentos e cilindros, como mostra a figura 7. Vale frisar também outros problemas, como a diluição do óleo lubrificante, a dificuldade de arranque a frio, queima irregular, baixa eficiência térmica e odor desagradável dos gases de combustão (BUNYAKIAT *et al.*, 2006).



Figura 7: Motor de ignição por compressão que usava óleo vegetal (SANTOS, 2008).

A produção de biodiesel nada mais é que esta transformação química de óleo vegetal *in natura* em compostos que tenham características similares ao diesel de petróleo. Em geral estes compostos são ésteres de ácidos graxos. A transformação de óleos vegetais pode ser realizada por distintas rotas tecnológicas, tais como a pirólise e as alcoólises. (SAKA e KUSDIANA, 2001).

2.4.1 Pirólise

A pirólise é um método de decomposição dos óleos vegetais num ambiente de alta temperatura na ausência de oxigênio (LIN *et al.*, 2011). Vários insumos, como a palma, algodão, mamona e gorduras de peixe foram testados em distintos países, incluindo China, Japão e França. As vantagens incluem a melhoria na cetanagem, viscosidade e poder calorífico. No entanto, o óleo craqueado possui elevado teor de cinzas e resíduos de carbono, além do que, como o oxigênio é removido, elimina-se os benefícios ambientais, como a redução nas emissões de CO, HC, particulados etc. Na figura 8 SUAREZ *et al.* (2007) ilustrou a rota para transformação de triglicerídeos em combustíveis líquidos via Pirolise.

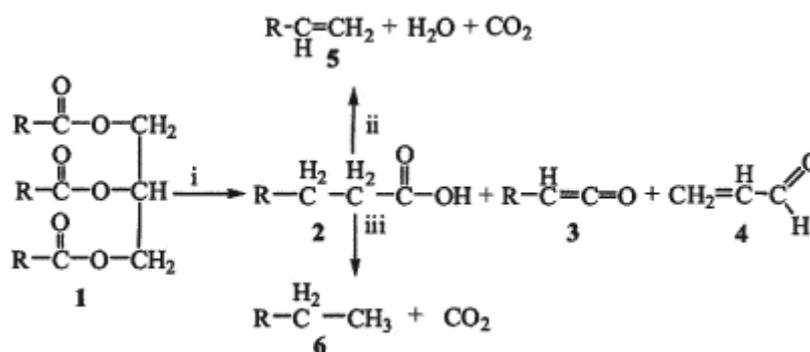


Figura 8: Pirolise de triglicerídeos (1) levando à formação de ácidos carboxílicos(2), cetonas(3), acroleína (4), e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) saturações terminais. É Perseptível aferir que as equações não estão balanceadas e que os grupos R podem ser diferentes em cada caso.

KNOTHE *et al.* (2005) propuseram que o mecanismo reacional de pirolise ocorre em condições reacionais na qual triglicerídeo é decomposto, levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos. Os cetenos e a acroleína, por serem bem menos estáveis que o ácido carboxílico, são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos.

2.4.2 Esterificação

A reação de esterificação (figura 9) ocorre quando se tem ácidos graxos livres na presença de álcool para formar ésteres através da reação de condensação (KANSEDO *et al.*, 2014). Estas reações são catalisadas por ácidos e devido ao caráter reversível da reação, também pode ser adicionado em excesso o álcool para garantir um melhor rendimento da reação.

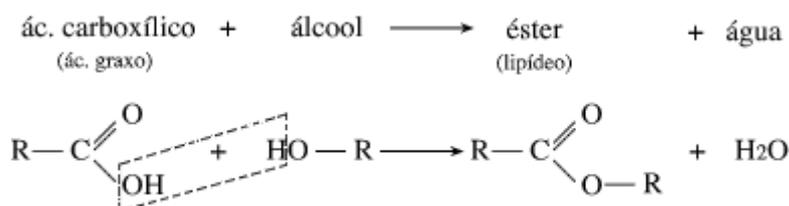


Figura 9: Reação de Esterificação onde O ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água.

Segundo YIN *et al.* (2008) a esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação reversível de um ácido carboxílico (ácido graxo) com um álcool (geralmente metanol ou etanol), com formação de água como subproduto. Fato esse que decorre devido ao ácido

carboxílico ser protonado por um ácido de Brønsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool na carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster.

2.4.3 Transesterificação

A transesterificação consiste numa reação por meio da qual um éster é transformado em outro, com a troca entre dois grupamentos alcóxidos. Se um dos reagentes for álcool, o processo de transesterificação também poderá ser chamado de alcoólise (HEGEL *et al.*, 2007).

Em condições amenas de temperatura e pressão, a transesterificação exige a presença de um catalisador, que pode ser tanto de natureza ácida como básica. De acordo com KNOTHE *et al.*(2005), a catálise homogênea alcalino apresenta velocidades de reações superiores àquelas decorrentes do uso de catalisadores ácidos. Na figura 10 SUAREZ *et al.* (2007) ilustrou a rota para transformação de triglicerídeos em combustíveis líquidos via Transesterificação.

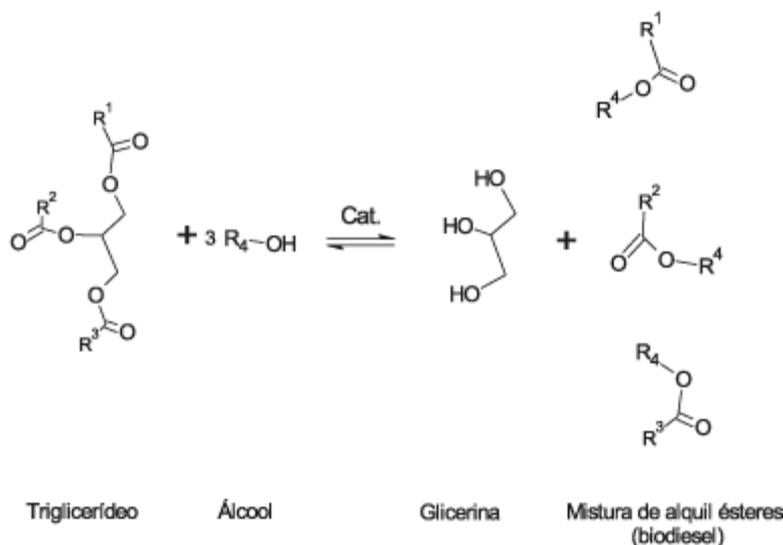


Figura 10: Reação de Transesterificação onde R representa a cadeia carbonica.

KNOTHE *et al.*(2005) e YIN *et al.* (2008) relataram que para se maximizar a reação de transesterificação, o álcool utilizado deve ser livre de umidade e o conteúdo de ácidos graxos livres do óleo vegetal não deve ultrapassar a 0,5%. A ausência de umidade no meio reagente é importante, porque ela pode proporcionar a hidrólise ácida de ésteres alquílicos e triglicerídeos e aumentar a quantidade de ácidos graxos livres. KNOTHE *et al.*(2005) relatam que a transesterificação atinge 99% de rendimento em quatro horas, se a temperatura da

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

Segundo GERPEN (2005), nesse processo o álcool, o óleo e o catalisador são combinados em um reator e agitados durante 1 hora à temperatura de 60°C. Plantas de pequeno porte geralmente usam reatores em batelada, mas industrialmente para atender a maiores capacidades utiliza-se processos de fluxo contínuo, em Reatores Contínuos de Leito Agitado.

Transesterificação Supercrítica

Atualmente os principais métodos utilizados para a produção de biodiesel usufruem de catalisadores alcalinos em reatores do tipo batelada (KUSDIANA & SAKA, 2004). Nesse processo, algumas desvantagens são evidenciadas, tais como: impossibilidade de reutilização do catalisador; a necessidade das etapas de purificação dos produtos finais tornando o processo ainda mais longo; sensibilidade à água e aos ácidos graxos livres, os quais podem reagir com o catalisador alcalino produzindo sabão no meio reacional dificultando ainda mais o processo de separação e purificação.

Desta forma, para a obtenção do biodiesel isento de contaminantes, a maioria das indústrias necessitam executar, além da reação de transesterificação propriamente dita, etapas de pré-tratamento do óleo vegetal para eliminação de água e ácidos graxos livres (KASTEREN & NISWORO, 2007), além da purificação do biodiesel para separação do catalisador e de produtos saponificados.

Segundo JESUS (2010), quando a reação de transesterificação ocorre em condições de temperatura e pressão elevadas, o uso de catalisadores pode ser descartado. Quando os valores de pressão e temperatura excedem as propriedades críticas do álcool utilizado, a reação ocorre em condições do solvente supercrítico. Quando os valores excederem as propriedades críticas da mistura reacional, então a reação ocorrerá em condições supercríticas, onde o rendimento e

a velocidade da reação são elevados (ANITESCU *et al.*, 2008). Em reações nas condições de solvente supercrítico, sem a presença de catalisadores, as etapas de purificação dos produtos (biodiesel e glicerina) são simplificadas, consistindo, basicamente, da remoção do álcool em excesso utilizado e separação dos produtos por decantação ou centrifugação. Outra vantagem desse processo é a ausência da etapa de pré-tratamento do óleo vegetal para eliminação de água e ácidos graxos livres, já que este método não é sensível a estes contaminantes, como mostrado por SAKA & KUSDIANA (2001) e KASTEREN & NISWORO (2007). De acordo com KUSDIANA & SAKA (2004), a presença de água no meio reacional favorece a formação de ésteres alquílicos, além de facilitar a separação dos produtos da reação, uma vez que a glicerina é mais solúvel em água do que no álcool. Essas características fazem com que essa rota de síntese seja tolerante à variação da qualidade dos óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel.

Diversas condições de operação têm sido propostas pela literatura (PATIL *et al.* (2010); LIN *et al.* (2011); IJIMA *et al.* (2004); VIEITEZ *et al.* (2011); VARMA e MADRAS (2007); MARULANDA *et al.* (2010); SCHULTE *et al.* (2007); BUNYAKIAT *et al.* (2006); HAWASH *et al.* (2009); LIM *et al.* (2010); CHOI *et al.* (2011); SONG *et al.* (2008); SAWANGKEAW *et al.* (2011); RATHORE e MADRAS (2007); VALLE *et al.* (2010); SAKA e KUSDIANA (2001); VARMA *et al.* (2010); OLIVARES-CARRILLO e QUESADA-MEDINA (2011); AIMARETTI *et al.* (2009); HE *et al.* (2007); ANITESCU *et al.* (2008); VIEITEZ *et al.* (2008); SILVA *et al.* (2007); WANG *et al.* (2008); SAWANGKEAW *et al.* (2011); HEGEL *et al.* (2007); YIN *et al.* (2008); HAN *et al.* (2005); TRENTIN *et al.* (2011); MADRAS *et al.* (2004); CONG *et al.* (2012)) a fim de se avaliar tecnicamente essa metodologia para produção de biodiesel.

KUSDIANA & SAKA (2001) investigaram a cinética da reação de transesterificação de óleo de colza em metanol supercrítico em diferentes condições de temperatura (200 - 500°C), tempo e relação molar metanol:óleo (3,5:1 - 42:1). Constatou-se que, quando uma relação molar metanol:óleo de 42:1 foi utilizada a 350°C, alcançou rendimento de 95% em torno de 30 minutos de reação. Quando foram empregadas relações molares mais baixas, o rendimento em ésteres metílicos obtido foi baixo. Logo, as relações molar álcool/óleo mais altas favorecem a produção de biodiesel, devido, provavelmente, ao aumento da superfície de contato entre o metanol e os triglicerídeos. Em condições subcríticas, a 200 a 230°C, as conversões em ésteres metílicos foram de, no máximo, 70%, durante 1 hora de reação. Após 300°C, ocorreu uma mudança considerável na taxa de conversão da reação, alcançando valores de cerca de 80% em 240 segundos. A partir de 400°C, a reação se concretizou em 120

segundos, sendo praticamente todo o óleo convertido em ésteres metílicos. Entretanto, foi observado o aparecimento de novos compostos, indicando decomposição térmica dos ésteres produzidos, fato também constatado no trabalho de ANITESCU *et al.* (2008).

MADRAS *et al.*(2004), avaliaram a reação de transesterificação com óleo de semente de girassol em metanol e etanol supercrítico sob várias temperaturas (200-400°C) a 200bar. O aumento da temperatura provocou um aumento na conversão, tanto para a utilização de metanol, quanto para etanol (MARULANDA *et al.*, 2011; SCHULTE *et al.*, 2007; CONG *et al.*, 2012). Segundo CHOI *et al.* (2011) e SONG *et al.* (2008) em condições supercríticas, ocorre uma completa miscibilidade entre o álcool e o óleo formando uma fase homogênea, favorecendo a reação de transesterificação.

CAO *et al.* (2005) relataram que utilizaram um co-solvente na reação de transesterificação de óleo de soja em metanol supercrítico, com a intuito de amenizar as condições reacionais (temperatura e pressão) do sistema e aumentar o rendimento da reação. Para isso foi utilizado como co-solvente o propano em concentrações de 0 a 10%p/p em relação a quantidade de metanol. Para o sistema sem a utilização de propano, observou-se que é necessária uma temperatura de 320°C para que a reação alcance uma conversão de, aproximadamente, 97%p/p em 10 minutos de reação utilizando uma relação molar metanol/óleo de 33:1. Quando 5%p/p de propano foi utilizado, com a temperatura de 280°C foi possível obter 98% p/p de conversão sob as mesmas condições de operação.

BUNYAKIAT *et al.* (2006), IJIMA *et al.* (2004), VIEITEZ *et al.* (2011) e SILVA *et al.* (2007) utilizaram um reator tubular para realizar a reação de transesterificação, usando metanol supercrítico, em sistema contínuo. Foi evidenciado que a elevada quantidade de metanol no meio reacional faz com que o equilíbrio da reação se desloque no sentido da produção de biodiesel, aumentando a taxa de conversão da reação. Além disso, esta condição possibilita que o óleo se dissolva completamente no álcool, formando uma mistura homogênea, o que traz um elevado rendimento em um curto espaço de tempo.

HE *et al.* (2007) analisaram que após a dissolução completa do óleo vegetal no metanol, um aumento da relação molar álcool:óleo não contribuiu mais para o aumento do rendimento. Quando a condição ótima do processo (razão molar metanol/óleo 40:1, pressão de 35MPa, temperatura reacional de 310°C e tempo de residência de 25 min)foi utilizada, apenas 77% de conversão foi obtida. Segundo os autores, uma solução para esta baixa conversão é a utilização de aquecimento gradual para reduzir as perdas causadas por reações secundárias dos ésteres metílicos insaturados a altas temperaturas.

SONG *et al.*(2008) investigaram um reator do tipo batelada para produzir biodiesel de

óleo de palma refinado com metanol supercrítico na ausência de catalisador sob diferentes condições de temperatura (200 a 400°C), pressão (5 a 45MPa), relação molar metanol/óleo (3:1 a 80:1) e tempo reacional (0,5 a 20 minutos). Os resultados demonstraram que o aumento da pressão do sistema favoreceu a formação de produtos, porém acima de 30MPa não houve diferença significativa na conversão da reação. Porém, em temperaturas acima de 350°C ocorre uma redução na conversão provavelmente devido à decomposição térmica dos ésteres produzidos. A melhor condição operacional forneceu uma conversão de 94% utilizando uma relação molar óleo:álcool de 45:1 a uma temperatura de 350°C, pressão de 40MPa, durante 5 minutos de reação.

SAWANGKEAW *et al.*,(2011) avaliaram a produção contínua de biodiesel a partir de óleo de palma pré condicionado com metanol supercrítico, considerando os efeitos da temperatura (270-350 ° C), pressão (15,0-20,0 MPa) e razão molar (20:1-42:1). Ao aferir os resultados, pode-se concluir que as condições ótimas foram com temperatura de 325 ± 5 ° C , pressão de $18,0 \pm 0,5$ MPa e razão molar de $42 \pm 2:1$, atingindo uma taxa máxima de produção de $18,0 \pm 1,5$ g de biodiesel / min, com um teor de éster de metilo em torno $93,7 \pm 2,1$ % .

2.5 Processo integrado

Apesar de constada a viabilidade técnica do uso do biodiesel, ainda tem-se um elevado custo de produção deste biocombustível quando comparado ao óleo diesel mineral, principalmente em função dos altos preços praticados para os óleos vegetais. Segundo SHI e BAO (2008), o preço da matéria prima para a produção de biodiesel tem influência direta no custo final deste biocombustível e, em geral, cerca de 70-80 % do custo é proveniente da matriz vegetal utilizada para a produção. A fim de reduzir o custo, uma série de pesquisas tem sido realizada, como a seleção de matérias-primas de menor valor agregado ou simplificação de processos. A grande maioria das técnicas disponíveis para a produção de biodiesel carecem de uma etapa anterior à produção de biodiesel para obtenção da matéria prima. Adicionalmente, pelas características dos processos convencionais, o óleo vegetal precisa ser pré-tratado para remoção de acidez residual e umidade, o que inevitavelmente onera sobremaneira o processo como um todo. O processo de transesterificação de *in situ* promove a conversão do óleo da biomassa diretamente para monoésteres, eliminando assim a etapa necessária para obter a matéria-prima. SILER-MARINKOVIC e TOMASEVIC (1998) investigaram dois níveis de temperatura e várias condições de reação, como por exemplo: o

álcool, a razão molar, a concentração do ácido e o tempo de reação. Sob as condições estudadas, o melhor rendimento em monoésteres metílicos foi de 98,2%, obtido em uma proporção molar de metanol: óleo de 300:1, concentração do ácido de 100% e tempo de reação de 1 hora.

A Petrobras detém ao menos duas patentes referentes a um processo para produção de biodiesel usando como matéria prima sementes de oleaginosas com alta concentração de triglicerídeos. Uma destas patentes é brasileira e foi depositada em novembro de 2001 (PI0105888-6). Outra é americana datada de setembro de 2006 (US 7 112 229 B2). Esse processo, que cita preferencialmente sementes de mamona, inclui uma reação de transesterificação onde as sementes reagem diretamente com álcool etílico anidro na presença de um catalisador alcalino. Os etil ésteres resultantes são então separados por decantação e neutralizados, sendo posteriormente usados como combustível para motores diesel. Os resíduos do processo podem ser usados como fertilizante, ração animal e como matéria prima para a produção de álcool etílico.

Neste processo, porém, um fator limitante é o teor de umidade da matéria prima. A investigação desse fator limitante para o processo de transesterificação *in situ* é de extrema importância, uma vez que a secagem é cerca de até 30 % do total dos custos de produção, limitando assim a matéria prima a ser utilizada nesse acoplamento de processos (EHIMEN *et al.*, 2009). Ademais, a técnica não é prontamente estendida para outras oleaginosas que possuem teores de gomas e/ou ácidos graxos livres consideráveis.

A utilização de fluidos supercríticos em conjunto com processos de produção que apresentem redução das unidades de processamento indica alternativas aos processos convencionais, com o intuito de reduzir os custos finais (CONG *et al.*, 2012). Estas reações mostram-se como um método seguro e rápido, sem causar danos ao meio ambiente, além de necessitar menos energia no processo global. Em virtude do custo do equipamento ainda ser mais elevado, este processo é compensado pela rapidez da reação, melhor rendimento e menor custo de purificação do biodiesel obtido (HARRINGTON e D'ARCY-EVANS, 1985; MARULANDA *et al.*, 2010).

A transesterificação alcoólica no estado supercrítico em comunhão com o método *in situ*, poderia ajudar na simplificação do processo de conversão, minimizando potencialmente o custo do processo global, diminuindo conseqüentemente os custos do produto final, tendo em vista uma série de vantagens que esses métodos empregam.. Neste processo, a pressão do sistema seria gerada uma única vez para a compressão do solvente antes do extrator. A mistura solvente/óleo vegetal seria diretamente direcionada para a unidade reacional para a

produção de biodiesel.

2.6 Considerações complementares

Na revisão bibliográfica apresentada, relatou-se a problemática das fontes energéticas, que são de extrema importância no cotidiano dos seres humanos, pois originam combustíveis que movimentam as indústrias e os meios de transportes, viabilizam as atividades comerciais, domésticas e de serviços. No entanto, as necessidades energéticas existentes no mundo são supridas, na sua maioria, por fontes petroquímicas, carvão e gás natural.

Há consenso de que a solução desta questão ambiental e o controle sobre os riscos do mau uso das fontes energéticas presentes na natureza estão no desenvolvimento e na maior utilização de fontes energéticas limpas e renováveis. Ao descrever a necessidade de se obter novas fontes energéticas “limpas” oriundas de fontes renováveis mostrou-se que a palma é uma matéria prima que vem tomando espaço no mercado com o intuito de substituir parcialmente a demanda por combustíveis fósseis.

Dentre os principais processos de transformação de óleos vegetais em combustíveis semelhantes ao óleo diesel, destaca-se a pirólise e a transesterificação. A transesterificação é uma reação química que vem sendo amplamente utilizada para redução da viscosidade dos triglicerídeos, melhorando as propriedades físicas dos combustíveis para o motor a diesel (KUSDIANA e SAKA, 2001). A literatura mostra a eficácia do processo que emprega fluidos supercríticos para a produção deste biocombustível. Diversas são as vantagens do uso de álcool em condições supercríticas na produção de biodiesel em relação aos métodos não catalíticos, destacando-se os baixos tempos de residência, a fácil separação dos produtos da reação e a pouca influência da pureza da matéria prima.

Para a produção de biodiesel, costuma-se focar os trabalhos na reação de alcoolize. Porém a etapa de obtenção do óleo vegetal é ainda aspecto que carece de bastante estudo. Uma alternativa em potencial para a extração de óleos vegetais é a tecnologia que emprega fluidos pressurizados sub ou supercríticos. Dentre os fluidos utilizados em condições pressurizadas, o dióxido de carbono tem sido o mais bem aceito, porém este não é um bom solvente para os óleos vegetais. Um solvente que ganha destaque nesta área é o propano em função de sua boa capacidade de solvatação dos óleos vegetais e a facilidade de sua separação do produto final.. O emprego de etanol como solvente para a extração de óleos vegetais tem se tornado foco de investigação de alguns trabalhos da literatura, em função do crescente interesse por solventes biocompatíveis, aliado a elevada atenção devotada aos

biocombustíveis.

Embora a literatura relate sistemas para extração e para a produção de biodiesel usando óleos vegetais como matéria prima, existe a real necessidade de se investigar processos unificados e que viabilizem o desenvolvimento de unidades mais robustas para a produção de biocombustíveis. Dentro do exposto, o presente trabalho visa contribuir com a literatura, focando no desenvolvimento de um processo integrado que viabilize a extração de óleo vegetal e produção direta de biodiesel. O óleo vegetal empregado será o de palma pela potencialidade do mesmo no cenário nacional e internacional. Os solventes serão o propano pelas características atraentes do mesmo no processo de extração e o etanol para agir como solvente e reagente do processo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Os estudos experimentais foram realizados majoritariamente no NUESC (Núcleo de Estudos de Sistemas Coloidais) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes.

O trabalho está dividido em etapas, as quais estão ilustradas na figura 11. Ilustra as mesmas. Primeiramente, no alicerce da pirâmide, o processo de extração de óleo de palma usando fluidos pressurizados e os extratos obtidos posteriormente foram caracterizados. Com o propósito de verificar a sua viabilidade como matéria-prima na produção de biodiesel. Em seguida, reações de produção de biodiesel em meio pressurizado a partir dos extratos de óleo de palma foram realizadas. Finalmente, as unidades de extração e produção direta de biodiesel em meio pressurizado foram integradas.



Figura 11: Pirâmide que constitui as etapas do presente estudo.

3.1 Materiais

3.1.1 *Matéria Prima, Padrões e Reagentes*

O presente estudo foi realizado utilizando palma da variedade Dura ou Nativa, fornecida pela Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola (EBDA) e pela Empresa óleo de Dendê LTDA (OLDESA). As sementes foram colhidas, respectivamente, em meados do mês de abril de 2012 e meados do mês março 2013. Por se tratar de uma cultura perene, seus fruto podem ser colhidos o ano inteiro.

Os solventes utilizados nas extrações foram: propano com 99,99% de pureza da White Martins (Brasil), etanol p.a. com 99% de pureza da VETEC. Nos experimentos de Soxhlet foi empregado o hexano p. a. da VETEC.

Para análise da composição do óleo, utilizaram-se os seguintes padrões adquiridos da Sigma-Aldrich: laurato de etila e metila, mirstato de etila e metila, palmitato de etila e metila, palmitoleato de etila e metila, estearato de etila e metila, oleato de etila e metila, linoleato de etila e metila, linolenato de etila e metila, araquidato de etila e metila, beheniato de etila e metila, lignocerato de etila e metila, além de heptadecanoato de metila como padrão interno. Os gases nitrogênio (99,99% pureza), ar sintético (99,99% pureza) e hidrogênio (99,99% pureza) foram fornecidos pela White Martins (Brasil).

Preparo de Matéria Prima

Após a limpeza das sementes, estas foram manualmente removidas dos cachos e contabilizadas. Os dados obtidos foram comparados com outros frutos da mesma espécie de regiões distintas e como pode ser visto na tabela 3.

Tabela 3: Comparação entre os padrões de seleção utilizados em programas de melhoramento genético para populações de dendezeiros do tipo Dura e aqueles obtidos neste trabalho.

CARACTERISTICAS	COSTA-RICA	MALÁSIA	CEPLAC	TAPEROÁ	ESTE TRABALHO
Mesocarpo/fruto (%)	>64	60-65	>65	45,6-58,3	63,4
Frutos Normais no Cacho (%)	>60	<69	>63	64,9-83,1	65±3
Peso médio do fruto (g)	10-15	>10	10-14	7,6-15,7	9±3

Em seguida, uma secagem dos frutos da palma foi conduzida em estufa com circulação de ar (Nova Ética, modelo 400/4N), mantida em temperatura de 60°C durante cerca 18h. Foram realizadas pesagens em intervalos de tempo pré-estabelecidos para estabelecer o tempo necessário para as amostras alcançassem massa constante. Quando as amostras atingiram massa constante foi realizada a análise de umidade utilizando um titulador potenciométrico METROHM (modelo Titrand 836) via reagente Karl Fischer. O teor de água foi mensurado a partir do volume do reagente de Karl Fischer gasto na titulação de uma quantidade de amostra conhecida.

Após a secagem, as polpas foram trituradas em liquidificador doméstico. Em seguida as partículas foram classificadas quanto ao tamanho, empregando para tal peneiras da série Tyler. As frações entre 8 e 12 mesh retidas nas peneiras foram selecionadas para a realização das extrações. As amostras foram acondicionadas em freezers em recipientes fechados com ambiente inertizado com nitrogênio. Os frascos foram revestidos com papel alumínio para evitar o contato com a luz.

3.2 Unidades experimentais

3.2.1 Unidade de Extração com Fluidos Pressurizados

A figura 12 apresenta um esquema do módulo experimental utilizado nas extrações empregando fluidos pressurizados. O mesmo consiste basicamente de um reservatório de solvente; dois banhos termostáticos; uma bomba seringa de marca Isco (modelo 500D) e uma bomba de deslocamento positivo (HPLC Pump, Series III); um extrator de aço inox com capacidade de 157,3 cm³; 2,0 cm de diâmetro e 25,0 cm de altura; uma válvula micrométrica HIP; uma fita térmica e frasco coletor.

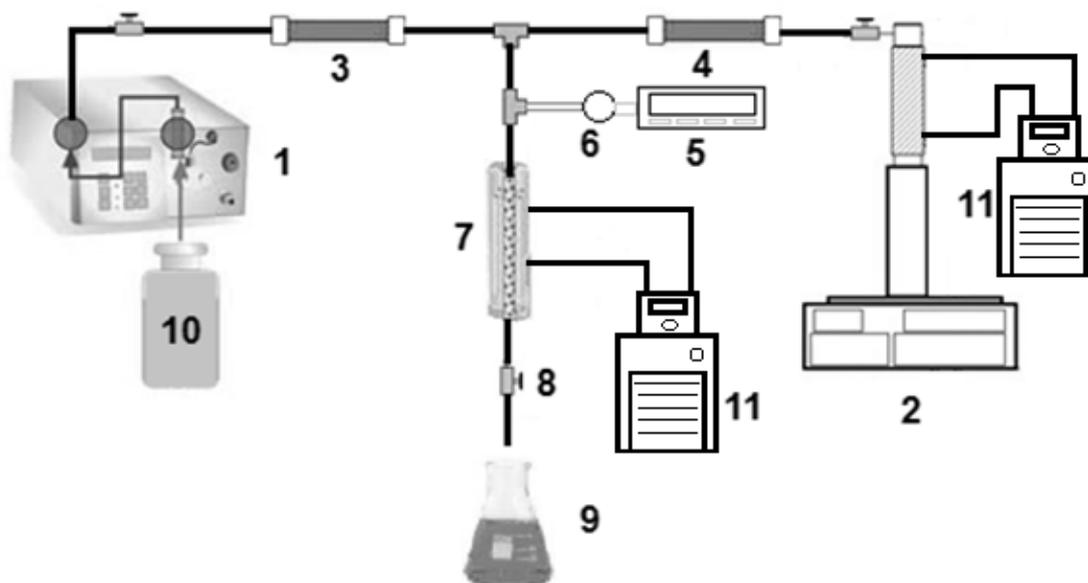


Figura 12: Diagrama esquemático utilizado para a extração de óleo de palma com etanol e propano comprimidos como solventes. A unidade é compreendida de 1 Bomba isocrática; 2 Bomba de seringa; 3-4 Válvulas de retenção; 5-6 Transdutor de pressão; 7 Extrator; 8 Válvula agulha; 9 Coletor de amostra; 10 Reservatório de solvente líquido; 11 Banho termostático.

A unidade de extração montada, que pode ser vista na Figura 13, tem flexibilidade para operar com gases pressurizados, líquidos pressurizados ou mistura de ambos simultaneamente. O cilindro de propano foi conectado à bomba de seringa por uma tubulação de aço inox com diâmetro externo de 1/16", possibilitando o deslocamento do solvente até a bomba de seringa de alta pressão (Syringe Pump ISCO 500 D). Quando operando com etanol, o solvente foi disposto numa proveta para alimentar a bomba isocrática de fluxo positivo (New Alliance SÉRIE III) por um tubo flexível de Peek tubing com diâmetro externo de 1/16. As tubulações oriundas de ambas as bombas foram interligadas por um "T" em aço inox de marca swagelock, direcionando os solventes para o extrator. A unidade foi montada com total flexibilidade para trabalhar com apenas um tipo de solvente, seja gás ou líquido, ou com mistura de solventes.

O extrator foi confeccionado de modo encamisado com finalidade de controlar a temperatura da extração por meio de um banho termostático de recirculação. Na saída do extrator uma válvula agulha foi colocada para regular a vazão e/ou da pressão do sistema, dependendo do modo do operação (tipo de solvente utilizado). A bomba de HPLC foi operada em modo de vazão constante (regulando-se a pressão do sistema através de válvula agulha), ao passo que a bomba de seringa operava em modo de pressão constante (regulando-se a vazão dos solventes gasosos pressurizados através de válvula agulha).



Figura 13:Fotografia do sistema utilizado. (1 e 4) Banhos termostáticos; (2) Bomba de seringa; (3)Bomba de deslocamento positivo; (5) Extrator; (6) Válvula agulha; (7)Fita de aquecimento.

O procedimento experimental era iniciado carregando o extrator de aço inox com cerca de 26 g da polpa previamente tratada com granulometria e umidade conhecidas. Posteriormente, ajustava-se a temperatura e pressão do extrator para as condições desejadas. Em seguida, abria-se a válvula micrométrica em uma vazão desejada na qual ocorria a despressurização, extração e separação do solvente e óleo.

3.3.2 Unidade de Produção de Biodiesel

Os experimentos de síntese de biodiesel foram conduzidos em um aparato experimental para produção de biodiesel em modo contínuo desenvolvido por JESUS (2010). A unidade experimental é basicamente um reator tubular que possibilita a condução de reações não catalíticas, bem como a utilização de um leito fixo de catalisador ou de recheios inertes. Neste trabalho, após uma série de experimentos preliminares, realizou-se a reação não catalítica preenchendo-se o reator com esferas de vidro de 1 mm de diâmetro para melhorar o contato entre os reagentes. O reator consiste em um tubo de aço inoxidável de 3/8” de diâmetro externo e 40 cm de comprimento (Swagelok) inseridos no interior de um forno com circulação de ar forçado (forno cromatográfico). Uma bomba de deslocamento positivo (Aliance, SÉRIE III) era utilizada para o deslocamento da mistura reacional, ao passo que uma válvula reguladora de pressão (Swagelok) foi utilizada na saída do reator para regular a pressão do sistema. Desta forma a unidade experimental permitia o controle das variáveis do processo temperatura (forno), pressão (válvula reguladora) e vazão/tempo de residência

(bomba de HPLC). Indicadores de temperatura, pressão e válvulas adequadas para operar o sistema a alta pressão fazem parte da unidade experimental. A Figura 14 apresenta um diagrama esquemático da unidade experimental que foi utilizada no presente trabalho, enquanto que a Figura 15 apresenta uma vista geral da unidade com os equipamentos que a compõe.

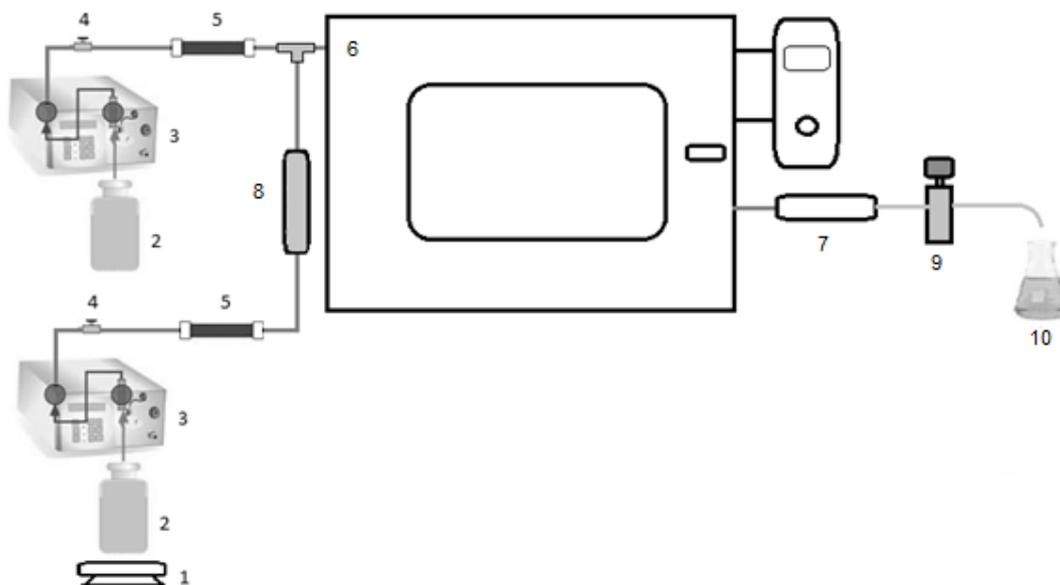


Figura 14: Diagrama esquemático utilizado para a unidade de produção de biodiesel em meio supercrítico. A unidade é compreendida de: 1 - Agitador magnético; 2 - Solvente; 3 - Bomba isocrática; 4 - Válvula de agulha; 5 - Válvulas de retenção; 6- Forno do tipo Mufla; 7 - Trocador de calor; 8 - Reator com óleo vegetal; 9 -Válvula reguladora de pressão; 10 -coletor de amostra.



Figura 15: Unidade para a produção de Biodiesel em meio supercrítico.

Os experimentos foram iniciados preparando-se a mistura reacional através da pesagem das massas de etanol e de óleo em uma balança com precisão de 0,0001g da marca SARTORIOS e modelo CP2245s. A mistura reacional foi mantida sob agitação utilizando do agitador mecânico com velocidade rotacional de aproximadamente 350 rpm. A seguir, o sistema de aquecimento do forno foi ligado para o ajuste da temperatura desejada no experimento. O bombeamento da mistura reacional foi realizado com o auxílio de uma bomba de deslocamento positivo (New Aliance SÉRIE III) com fluxo pré-determinado para cada condição experimental. Com a temperatura desejada estabilizada, todo sistema foi pressurizado até a pressão de trabalho por meio de uma válvula reguladora de pressão (back pressure regulator, Swagelok). Uma vez que todo o sistema estava estabilizado (pressão de trabalho constante, temperatura de entrada e saída do reator constante e processo em fluxo) a operação ocorreu por no mínimo 2 tempos de residência. Neste trabalho, calculou-se o tempo de residência pela razão entre o volume do reator e o fluxo volumétrico da mistura reacional na saída da bomba de deslocamento positivo. Na saída do forno de aquecimento a mistura reacional passava por um trocador de calor, que tinha a função de resfriar a mistura antes da mesma chegar à válvula reguladora, já que esta era projetada para operar em temperaturas de no máximo 200°C.

3.3.3 Unidades integradas

Esta etapa do trabalho teve por objetivo unificar ambas as unidades experimentais descritas anteriormente. A Figura 16 apresenta um diagrama esquemático da unidade experimental que foi utilizada no presente trabalho.

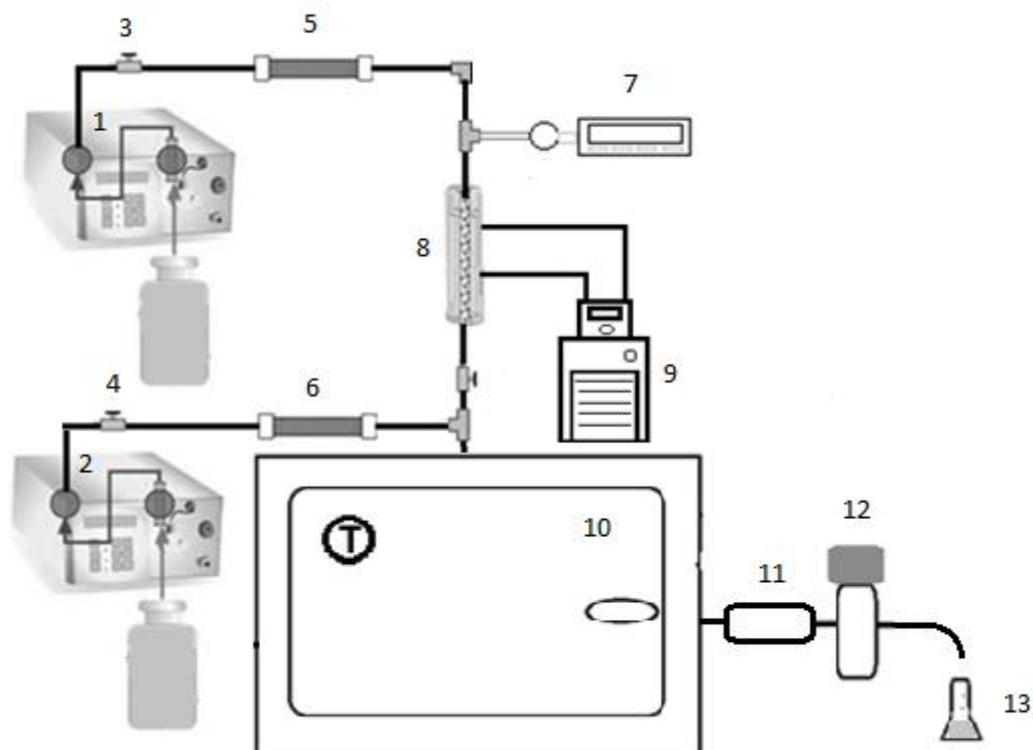


Figura 16:Diagrama esquemático utilizado para a unidade integrada de extração de óleo de palma e produção de biodiesel em meio supercrítico.Unidade compreendida de: 1-2 Bomba isocrática; 3-4 Válvula de agulha; 5-6 Válvulas de retenção; 7 Transdutor de pressão; 8 Extrator; 9 Banho termostático; 10 Forno com convecção forçada de calor; 11 Trocador de calor;12 válvula de pressurização; 13 Coletor de amostra.

A partir das investigações acerca da cinética de extração foi possível identificar o comportamento da mistura solventes/óleo que resultava do extrator. Optou-se por utilizar duas bombas isocráticas de fluxo positivo deslocando álcool puro ao sistema para ajustar a razão molar óleo/álcool ser trabalhada a depender da maneira com que foi conduzida a extração e o solvente usado.

Testes preliminares indicaram também que na unidade de produção de biodiesel houve a necessidade de aumentar o diâmetro de algumas tubulações em função dos constantes entupimentos. Pra isso onde se empregava anteriormente tubulações com diâmetro externo 1/16”, passou-se a usar 1/8”. A Figura 17 mostra um panorama geral da unidade integrada, de acordo com as mesmas características descritas na Figura 16.



Figura 17: Unidade integrada para extração de óleo vegetal e produção de Biodiesel em meio pressurizado.

Detalhando a unidade, pode ser observado na figura 18 o sistema de bombas que compõem a unidade. É perceptível visualizar que ocorre uma distinção entre elas, uma vez que uma delas é utilizada somente na parte da extração (Bomba com vazão de até 10 ml/min), não necessitando de uma bomba de alta performance. A outra (Bomba B com vazão de até 300 ml/min) é responsável pela correção do álcool no sistema, onde dependendo das condições da etapa de extração, há a necessidade de uma vazão maior, necessitando assim de um equipamento mais robusto.



Figura 18: Sistema de Bombas da Unidade integrada de produção de biodiesel. Bomba A com vazão de até 10 mL/min e Bomba B com vazão até de 300 ml/min.

O procedimento experimental do processo integrado inicia carregando-se o extrator de aço inox (Figura 19) com cerca de 26 g da matéria prima previamente tratada com granulometria e umidade conhecidas. Posteriormente, ajustava-se a temperatura e pressão do extrator para as condições desejadas. Em seguida, abria-se a válvula micrométrica em uma vazão pré determinada e atribuída pelo sistema de bombas (Figura 19). O forno (Figura 20) era previamente ligado e aquecido até a temperatura desejada em cada experimento pelo ajuste da temperatura no controlador do forno.



Figura 19: Detalhamento da unidade integrada compreendendo extrator e válvulas de controle das bombas.



Figura 20: Detalhamento da unidade de extração focando o forno, trocador de calor, a válvula reguladora de pressão, e os monitores de pressão e temperatura.

Após o processo de aquecimento, iniciava-se o bombeamento de etanol puro com o auxílio da bomba de deslocamento positivo com fluxo pré determinado para cada condição experimental. O sistema era pressurizado até a condição de trabalho pelo ajuste da válvula reguladora de pressão e monitorado por um transdutor de pressão. A temperatura do reator era monitorada por indicadores universais de processos (NOVUS N1500) conectados a termopares tipo K inseridos no início e final do reator. A Figura 21 apresenta detalhes destes indicadores, do transdutor de pressão e da válvula reguladora de pressão.



Figura 21: Válvula reguladora de pressão do Sistema e sistema de monitoramento de temperatura e pressão.

Uma vez que todo o sistema encontra-se estabilizado (pressão de trabalho constante, temperatura constante e processo em fluxo) o sistema, libera-se a válvula responsável pela extração, onde a unidade é operada durante no mínimo um tempo de residência (calculado pela divisão do volume do reator em relação a vazão volumétrica), para só então coletar as amostras para análise.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Perfil químico dos óleos extraídos e do teor de ésteres das reações de biodiesel

Ambas estas análises foram realizadas por cromatografia gasosa. No caso da identificação do perfil químico dos óleos extraídos, os triglicerídeos eram inicialmente derivatizados para produção de ésteres metílicos. Para a identificação da conversão em ésteres etílicos na reações de produção de biodiesel, as amostras eram inicialmente preparadas para remoção do álcool não reagido e do glicerol.

Preparo das amostras de biodiesel para quantificação em ésteres

As amostras obtidas nas diferentes condições experimentais da unidade de produção de biodiesel consistem de ésteres; monoglicerídeos; diglicerídeos; triglicerídeos; glicerol; álcool não reagido. Essas amostras são pré-tratadas, sendo em seguida quantificado o percentual de conversão em ésteres produzidos por cromatografia gasosa.

O processo de pré tratamento dos ésteres alcoolicos compreende na adição de uma solução concentrada de NaCl e 1 ml de hidrocarboneto alifático(hexano) na amostra. Após agitação da amostra ocorre a separação das fases, uma composta de ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos (fase superior apolar) e outra composta de glicerol e álcool não reagido (fase inferior polar). As fases são então separadas pela drenagem da fase superior. Caso haja dificuldade de separação, acrescenta-se mais solução saturada de NaCl.

Após esse processo ser repetido por três vezes, a solução retirada é levada a estufa a 60°C até peso constante, com finalidade de evaporar o hidrocarboneto alifático, restando somente ésteres, triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos que foram avaliados por cromatografia gasosa.

Derivatização dos óleos vegetais

Para quantificar os ácidos graxos dos óleos vegetais extraídos, era realizada a conversão dos mesmos em ésteres metílicos. Essa conversão era realizada *via* derivatização com tri-fluoreto de boro em solução metanólica 12 % (BF₃/MeOH) utilizando método baseado na AOAC 969.33 (AOAC, 1997). O procedimento utilizado nesse trabalho foi baseado no método de Hermann para a esterificação com álcool metílico (FREITAS, 2007). Pesou-se 100 mg de óleo em um erlenmeyer de 100 mL e adicionados 5 mL de solução metanólica de NaOH. Em seguida acoplou-se ao erlenmeyer um condensador e deixou o sistema em refluxo por 10 min. Então foi adicionado 3 mL de tri-fluoreto de boro (BF₃) dissolvido em metanol.

A mistura permaneceu em ebulição por dois minutos em chapa de aquecimento com agitação, sendo então adicionados 5 mL de heptano. Após 1 min a mistura foi deixada em repouso para resfriar e então adicionou-se 5 mL de solução saturada com cloreto de sódio. Para finalizar a solução foi filtrada em sulfato de sódio anidro e transferida para um balão volumétrico de 10 mL que continha o padrão interno (Metil heptadecanoato) para a análise de ésteres (FREITAS *et al.*, 2007).

Análises Cromatográficas

Cerca de 1 mg da amostra pré tratada (biodiesel ou ésteres metílicos derivatizados) em um balão volumétrico de 10 ml e avolumando com hexano. Em seguida 100 µl dessa solução eram transferidos para um balão volumétrico de 1 ml, contendo 50 µl da solução de metil heptadecanoato (padrão interno com concentração de 5000 mg L⁻¹). Em seguida 1 µl da amostra era injetada no cromatógrafo gasoso apresentado na Figura 22, da marca *Shimadzu*, modelo 2010. Este possui um detector de ionização em chama DIC, coluna capilar (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno) DB waxetr carbowax, da marca J & W Scientific USA.



Figura 22: Cromatógrafo Shimadzu e modelo 2010.

Inicialmente, a temperatura da coluna foi mantida a 170 °C por 1 minuto e elevada a 210 °C a uma taxa de 10 °C / min e, em seguida, numa taxa de 5 °C / min foi elevada até 230 °C e mantendo-se constante durante 3 minutos. O fluxo de gás utilizado foi de 1,5 mL min⁻¹. As análises foram realizadas com injetor e detector a temperatura de 230 °C e o volume injetado foi de 1,0 µL em split de 1:10. Curvas de calibração dos ésteres metílicos e etílicos foram conduzidas no equipamento com padrões autênticos e a quantificação dos ésteres foi conduzida com base nestas curvas de calibração.

3.3.2 Quantificação de Carotenoides

A quantificação do teor de carotenóides nos óleos extraídos foi realizada num espectrofotômetro UV-Visível Hitachi U1800 (Figura 23). Foi feita uma varredura com o uso de um padrão de betacaroteno, com intuito de constatar o comprimento de onda específico para analisar a absorbância do betacaroteno.



Figura 23: Espectrofotômetro UV-Visível Hitachi U1800.

No comprimento de onda de 450,5 nm foram feitas medidas de absorbância para soluções com hexano nas diversas concentrações do betacaroteno, variando de 1 mg L⁻¹ a 5 mg L⁻¹. Obteve-se a curva de calibração que é apresentada na Figura 24.

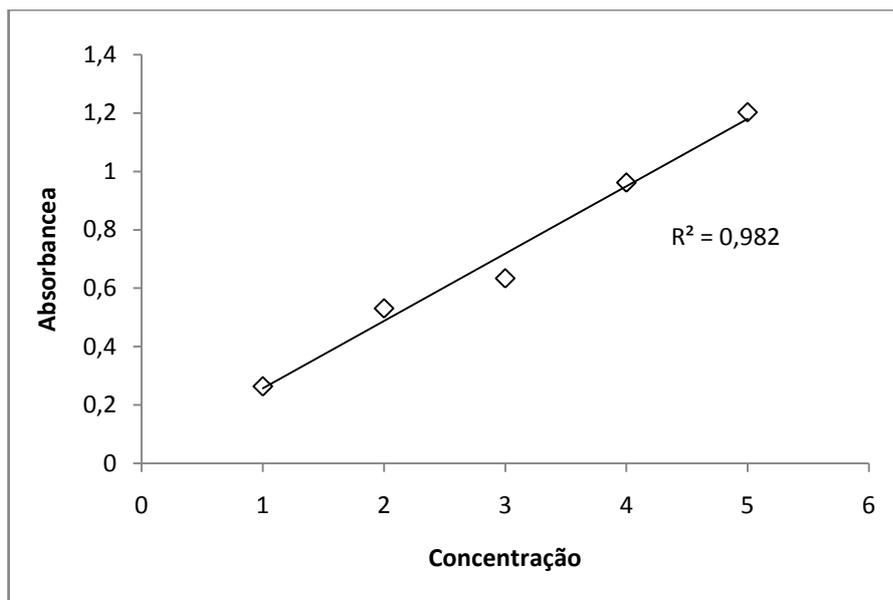


Figura 24: Curva de Calibração da quantificação de beta-caroteno em extrato de palma.

Uma excelente linearidade é observada na curva obtida ($R^2 = 0,982$), mostrando que, na faixa de concentrações estudada, a absorbância é diretamente proporcional à concentração do carotenoide. Os óleos foram então diluídos em n-hexano para o cômputo do teor de carotenoides.

3.3.3 Degomagem de óleos vegetais

A presença de fosfolipídios, ou goma, pode comprometer o processo de produção de biodiesel, por se tratar de compostos anfifílicos que podem emulsificar o meio reacional, dificultando a separação posterior dos ésteres. Para avaliar este efeito, foi realizada a remoção dos fosfolipídios (degomagem) do óleo de palma oriundo da extração com fluidos pressurizados. O processo de degomagem da palma pode ser realizado seguindo as etapas apresentadas na Figura 25.



Figura 25: Fluxograma do processo de degomagem de óleos vegetais.

Para cada 60 g de óleo de palma adicionou-se 3 g de ácido fosfórico, deixando a mistura sob agitação constante em um agitador magnético. Após 10 minutos de agitação, adicionava-se 7 g de água destilada agitando-se por mais 10 minutos. Em seguida a mistura foi centrifugada por 20 minutos. Com este procedimento, obteve-se um rendimento de em torno de 10% de goma, o que é condizente com valores esperados para o óleo de palma.

3.3.4 Viscosidade dos óleos vegetais

A caracterização reológica dos óleos vegetais foi realizada em um reômetro de tensão controlada fabricado pela Anton Paar (modelo Physica MCR 301). O controle de temperatura era provido por um elemento do tipo Peltier, com faixa de trabalho de -30 °C a 200 °C e incerteza de 0,1 °C na medida da temperatura. Foi empregada a geometria placa-placa.

A caracterização do óleo de dendê foi realizada através de testes rotacionais de varredura da taxa de cisalhamento (entre 50 e 1000 s⁻¹ com variação logarítmica) para amostras submetidas a distintas temperaturas (10, 20, 30, 40, 50 e 60 °C). Todos os experimentos foram realizados em duplicata para a estimativa do erro experimental na medição da viscosidade. A figura 26 ilustra o aparato experimental utilizado assim como a geometria empregada neste estudo.



Figura 26: Reômetro Anton Paar modelo Physica MCR 301.

3.3.5 Densidade dos óleos vegetais

As análises de densidade dos óleos vegetais foram realizadas em um equipamento da marca Anton Paar, modelo DMA 4500. O equipamento funciona com base no princípio de

tubo oscilatório e fornece a densidade da mistura líquida em g/cm^3 com cinco casas decimais (10^{-5}). A densidade do óleo de palma foi medida em diferentes temperaturas, de 20 a 70°C variando de 5°C. A figura 27 mostra o equipamento que foi usado para executar essa caracterização.



Figura 27: Densímetro Anton Paar modelo DMA 4500.

3.4 Modelagem Matemática da Cinética de Extração

SOVOVÁ (1994) foi o primeiro autor a introduzir uma descrição física do substrato vegetal na modelagem matemática do processo de extração supercrítica de sementes moídas. Em seu trabalho, a fase sólida foi dividida entre células abertas e células intactas. Assim, o soluto é preferencialmente extraído das células abertas, enquanto que a extração do soluto das células intactas ocorre mais lentamente. Desta forma, parte do óleo fica diretamente exposta ao contato com o solvente na extração. Portanto, a massa de óleo contida inicialmente na fase sólida (O) pode ser dividida em duas partes: a primeira parte consiste na região próxima à superfície da partícula, onde o soluto possui fácil acesso ao solvente, representada por (P), já a segunda parte consiste na região interna da partícula, tal que o acesso ao soluto é mais difícil no interior da fase sólida e é representada por (K). A massa do sólido inerte é denotada por (N). O montante de soluto relacionado a esta quantidade no início da extração é apresentado pela equação a seguir:

$$q(t = 0) = q_0 = \frac{O}{N} = qp + qk = \frac{P}{N} + \frac{K}{N} \quad (1)$$

Onde, $q(t)$ é concentração de óleo média da fase sólida. O balanço de massa do óleo para um elemento do leito resulta nas seguintes equações:

$$\rho_{bed} (1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} = J(q, C) \quad (2)$$

$$\rho_F \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_F U \frac{\partial C}{\partial z} = J(q, C) \quad (3)$$

onde: ε é a porosidade do leito formado pelas partículas; ρ_{bed} é a densidade da fase sólida; ρ_F é a densidade do fluido; z é a direção axial; J é a taxa de transferência de massa interfacial; q é a concentração de soluto livre de solvente na fase sólida (g óleo / g sólido); C é a concentração de soluto livre de solvente na fase fluida (g óleo / cm³). Para que seja obtida a solução analítica do modelo de Sovová, o primeiro termo da fase fluida do balanço é negligenciado assumindo as condições de contorno apresentadas pelas equações seguintes:

$$q(z, t = 0) = q_0 \quad (4)$$

$$C(z = 0, t) = 0 \quad (5)$$

Segundo NIMET *et al.* (2011), a equação matemática que define a taxa de extração é dividida em duas expressões de acordo com o mecanismo que controla o processo de transferência de massa, representada pelas equações (6) e (7). Inicialmente o soluto facilmente acessível pelo solvente é extraído, neste caso a etapa limitante do processo é a resistência do filme externo, isto é, a difusão do soluto da superfície da matriz sólida até o seio da fase fluida. Posteriormente, após o término da primeira fase de extração, observa-se um decréscimo da taxa de extração e o mecanismo que passa a controlar a transferência de massa é a difusão interna na matriz sólida.

$$J(q, C) = K_F a (C_{eq} - C), \text{ para } q > r q_0 \quad (6)$$

$$J(q, C) = K_S a (q), \text{ para } q < r q_0 \quad (7)$$

onde a refere-se à área interfacial; K_F é o coeficiente de transferência de massa entre as fases sólido-fluida, K_S é o coeficiente de transferência de massa interna e r é a fração de óleo disponível de fácil acesso ao solvente.

O modelo matemático proposto por Sovová apresenta solução analítica, a qual é dividida em três partes, representadas pelas equações (8), (9) e (10). Inicialmente o modelo de Sovová assume que a resistência no filme externo é a etapa que controla a transferência de massa. Com isso a coordenada adimensional $h_k = 0$, pois todo o óleo disponível é de fácil acesso ao solvente e a massa extraída pode ser calculada pela equação (8).

Segundo MONTEVANI et al., (2009), com o decorrer da extração a concentração do óleo na matriz sólida diminui e no tempo $t = t_{CER}$, a concentração de óleo na matriz sólida na entrada do leito atinge o valor $q=rq_0$. A partir deste tempo de extração, na parte inferior do leito (onde é alimentação do solvente) quem predomina é a transferência de massa no sólido. Já na parte superior do leito quem predomina é a transferência de massa no filme externo. Portanto, durante o intervalo de tempo: $t_{CER} < t < t_{FER}$ devem ser considerados os dois mecanismos de transferência de massa e a coordenada dimensional h_k se modifica com o tempo, sendo que quando $t = t_{FER}$, tem-se $h_k = 1$.

No instante de tempo $t = t_{FER}$ massa de óleo extraída durante este período é obtida pelo emprego da equação (10)

$$m_e = A[1 - \exp(-z)], \text{ para } t < t_{cer} \quad (8)$$

onde :

$$A = Q_f C_{eq} t;$$

$$Z = \frac{m_s k_f a}{Q_F \rho_{bed}}.$$

$$m_e = m_s q_0 \left[\Psi - \frac{r}{Z} \exp(Z(h_k - 1)) \right], \text{ para } t_{cer} < t < t_{Fer} \quad (9)$$

onde :

$$\Psi = \frac{Q_F C_{eq} t}{m_s q_0};$$

$$Y = \frac{m_s K_s a q_0}{Q_F (1-\varepsilon) C_{eq}};$$

$$h_k = \frac{1}{Y} \ln \left\{ 1 + \left[\exp \left(Y \left(\Psi - \frac{r}{Z} \right) - 1 \right) \right] / r \right\}. \quad (10)$$

$$m_e = m_s q_0 \left\{ \left[1 - \frac{1}{Y} \ln(1 + (\exp(Y) - 1)) \right] \exp \left[Y \left(\frac{r}{Z} - \psi \right) (1 - r) \right] \right\}, \text{ para } t > t_{FER} \quad (11)$$

Neste trabalho os valores dos parâmetros Y , Z e r foram estimados a partir da curva de extração. Em alguns casos o parâmetro r foi determinado a partir da curva cinética experimental. O coeficiente de determinação (R^2) é uma medida da proporção da variabilidade em uma variável e foi calculado de acordo com a equação (12):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i^{EXP} - Y_i^{MOD})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i^{EXP} - \bar{Y})^2} \quad (12)$$

O erro médio absoluto (ADD) é calculado como sendo a diferença entre o valor experimental e o valor predito pelo modelo conforme equação (13):

$$ADD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|Y_i^{EXP} - Y_i^{MOD}| * 100}{m_i^{EXP}} \quad (13)$$

O fator bias (F bias) é uma estimativa da diferença média entre os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo. Onde: Se $F_{bias} = 1$, resposta calculada é igual a resposta observada; Se $F_{bias} < 1$, resposta calculada é menor a resposta observada; Se $F_{bias} > 1$, resposta calculada é maior a resposta observada. O fator bias foi calculado pela equação (14):

$$F_{bias} = \left[\sum_{i=1}^n \frac{(n_i^{EXP} / n_i^{MOD})}{n} \right] \quad (14)$$

3.5 Planejamento de experimentos

3.5.1 Extração

Para a realização dos experimentos, primeiramente foi realizada uma busca na literatura com finalidade de identificar condições reacionais de trabalho que possuíssem uma semelhança com o processo de produção de biodiesel, em função do fato que em etapas posteriores seria feita a integração dos processos. Estudos mostram que o propano em condições subcríticas tem sido bastante utilizado para extração de produtos naturais, devido ao fato que as condições de trabalho são mais amenas que outros solventes, já que existe uma alta solubilidade dos óleos vegetais em propano. (FREITAS *et al.*, 2008; MANTOVANI *et al.*, 2011). O etanol foi selecionado em função de ser o reagente do processo de produção de biodiesel e de trabalhos na literatura que apontam vantagens em sua utilização como solventes de óleos vegetais (ZAIDUL *et al.*, (2007); FREITAS *et al.*, (2008); HAMDAN *et al.*, (2008); GARMUS *et al.*, (2013)). Apesar da solubilidade limitada dos óleos em etanol, o emprego de solventes líquidos pressurizados aumentam sobremaneira a sua capacidade de solvatação de óleos (HERRERO *et al.*, 2006).

Em função disso foi realizado um planejamento experimental que contemplasse a utilização de etanol, propano e a mistura de ambos para organizar os experimentos de

extração do óleo de palma a alta pressão. A Tabela 4 apresenta as condições operacionais utilizadas na extração do óleo de palma e os solventes utilizados.

Tabela 4: Condições experimentais para o estudo da extração do óleo de Palma com fluidos pressurizados.

Experimento	Vazão (mL/min)	Temperatura (C°)	Pressão (bar)	Solvente
1	1	40	100	
2	2	40	100	
3	3	40	100	
4		20	100	Propano
5		20	200	
6	3	40	150	
7		60	100	
8		60	200	
9	1	40		Etanol
10	3	40		
11	5	40		
12		20	100	
13	2	40		
14		60		
15		20		
16		40		25% Etanol e 75% propano
17		60		
18		20		
19	3	40	150	50% Etanol e 50% propano
20		60		
21		20		
22		40		75% Etanol e 25% propano
23		60		

A mistura de solventes visa unir o alto poder de solvatação do propano com as características atrativas do etanol para a produção de biodiesel, uma vez que a finalidade do processo é trabalhar com este óleo para produção de biocombustíveis. As pressões escolhidas foram dimensionadas para garantir que todos os solventes estivessem como líquido comprimido nas faixas investigadas de extração, bem como considerando a pressão de trabalho de estudos reportados para a produção de biodiesel em meio pressurizado. Uma série de trabalhos mostram que nessas condições de pressão o biodiesel pode ser produzido alcançando altos rendimentos (VARMA e MADRAS, 2007; MARULANDA *et al.*, 2011).

3.5.2 Produção de Biodiesel

As variáveis do processo de produção de biodiesel investigadas neste trabalho seguiram faixas experimentais normalmente utilizadas na literatura que empregam fluidos pressurizados para produção de biodiesel a partir de distintas oleaginosas (PATIL *et al.*(2010); LIN *et al.*(2011); IJIMA *et al.* (2004); VIEITEZ *et al.* (2011); VARMA e MADRAS (2007); MARULANDA *et al.* (2011); SCHULTE *et al.* (2007); BUNYAKIAT *et al.* (2006); HAWASH *et al.* (2009); LIM *et al.* (2010); CHOI *et al.* (2011).

Neste trabalho o álcool escolhido foi o etanol, apesar da vasta maioria dos estudos da literatura empregar metanol como solvente. As condições experimentais para a realização dos testes de produção de biodiesel em meio pressurizado contínuo estão dispostas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições experimentais de trabalho pra a etapa de produção de Biodiesel.

Experimento	Variáveis			
	Pressão (bar)	Vazão (mL/ min)	Temperatura(°C)	Razão Molar(Óleo:Álcool)
1	50		300	
2	100		300	
3	150		300	
4			250	
5		1	275	
6			300	
7			325	1:40
8			350	
9				
10	100	2		
11		3		
12		4		
13		5	300	
14		1		1:20
15		1		1:60
16		1		1:100

3.5.3 Processo integrado

Os resultados dos itens 3.4.1 e 3.4.2 permitiram avaliar as condições para a integração das unidades. Inicialmente buscou-se adequar as unidades separadamente para a posterior operação em conjunto. Para avaliar a possibilidade do funcionamento dos processos integrados, foram investigadas as condições experimentais dispostas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições experimentais de trabalho pra a etapa de produção de Biodiesel na unidade integrada.

Experimento	Variáveis			
	Pressão (bar)	Vazão (mL/ min)	Temperatura(°C)	Razão Molar(Óleo:Álcool)
1			250	
2			275	
3			300	
4		1	325	
5	100		350	Variável ao longo da reação.
6				
7		2		
8		3	300	
9		4		
10		5		

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados inicialmente os resultados obtidos na etapa de extração do óleo de palma, evidenciando a cinética de extração (experimental e modelagem) e as caracterizações físico-químicas dos óleos e produtos extraídos. Conforme apresentado anteriormente, os experimentos foram conduzidos usando propano, etanol e suas misturas como solvente, avaliando efeitos de variáveis do processo como temperatura, pressão, vazão e concentração dos solventes. Numa etapa posterior, são apresentados os resultados da produção de biodiesel usando óleo de palma como matéria prima, explorando efeitos das variáveis do processo, tais como: temperatura, razão molar óleo:álcool, pressão, vazão de solvente e pureza do óleo vegetal, entre outras. Para finalizar o capítulo, os resultados obtidos da integração das etapas anteriores são apresentados e discutidos.

4.1 Extração de óleos vegetais

Nesta etapa a matéria prima utilizada seguir o preparo apresentado na seção 3.1. No decorrer do trabalho foram investigados dois lotes de fibra de dendê, sendo que nesta etapa de extração empregou-se um primeira amostra, denominada de Lote 1. Esta seção contempla inicialmente o estudo do efeito de variáveis do processo sobre o rendimento e cinética da reação é apresentado e, na sequência, o efeito de tais variáveis sobre a caracterização química dos produtos é avaliado. A seção é encerrada com o estudo da modelagem cinética da extração.

4.1.1 Rendimento, Solubilidade e Cinética da Reação

Inicialmente foi feita uma batelada de experimentos com intuito de verificar o repetitividade/confiabilidade da unidade experimental. Os resultados foram comparados com extrações de palma conduzidas na literatura (ZAIDUL *et al.*, 2007; LAU *et al.*, 2008) e evidenciaram rendimentos similares. Tal unidade foi já amplamente utilizada na extração de outras matérias primas vegetais (CORSO *et al.*, 2010; NIMET *et al.*, 2011; PEDERSSETTI *et al.*, 2011), de forma que o conjunto experimental (unidade + procedimentos) está validado e é bastante confiável na obtenção das cinéticas de extração de óleos com fluidos pressurizados.

A tabela 7 apresenta todas as condições reacionais realizadas, enfocando rendimento e a solubilidade aparente em cada condição experimental. Nessa etapa, o rendimento foi calculado em função da razão entre a quantidade de extrato e a massa de matéria prima alimentada ao extrator. Os valores de rendimento reportados na tabela foram calculados na região de taxa de extração nula, ou seja, quando não mais ocorria a retirada de extrato com a passagem do solvente. Na última coluna da tabela é apresentada a solubilidade aparente do extrato no solvente. A variável solubilidade foi obtida a partir do coeficiente angular da etapa inicial linear das curvas cinéticas de extração.

Tabela 7. Condições experimentais, solubilidade e os respectivos rendimentos na extração do óleo da fibra da palma empregando propano e etanol como solventes.

Experimentos	Vazão [mL/min]	T [K]	P [bar]	Solvente	Rendimento [%]	Solubilidade [g _{óleo} /g _{solvente}]
1	1	313			70.6	1.13
2	2	313	100		69.7	1.14
3	3	313			69.5	1.12
4		293	100	100%	72.8	1.01
5		293	200	propano	73.9	1.01
6	3	313	150		71.2	1.25
7		333	100		71.1	1.27
8		333	200		72.6	1.40
9	1	313			64.6	0.34
10	3	313			70.6	0.35
11	5	313			69.5	0.34
12		293	100	100% etanol	53.3	0.15
13	2	313			64.6	0.33
14		333			68.0	0.55
15		293		25% etanol/	73.1	0.48
16		313		75%	75.2	0.62
17		333		propano	74.5	0.74
18		293		50% etanol/	75.1	0.34
19	3	313	150	50%	75.3	0.42
20		333		propano	75.7	0.66
21		293		75% etanol/	66.1	0.25
22		313		25%	69.8	0.40
23		333		propano	67.8	0.63
24			Soxhlet		61.3	

A partir da Tabela 7 pode ser inicialmente observado que rendimentos da ordem de 70% foram obtidos na maioria das condições experimentais. Alguns trabalhos disponíveis na literatura de extração de óleo da fibra da palma empregam dióxido de carbono como solvente e obtiveram rendimentos da ordem de 60% (ZAIDUL *et al.*, 2007; LAU *et al.*, 2008). Não foram identificados outros trabalhos com propano ou etanol pressurizados como solvente, mas é bem estabelecido na literatura que o propano é um excelente solvente para óleos vegetais (LANZA *et al.*, 2005; NDIAYE *et al.*, 2006; FREITAS *et al.*, 2008; NIMET *et al.*, 2011).

A última linha da tabela 7 apresenta o rendimento obtido a partir da extração utilizando a metodologia padrão de Soxhlet, segundo procedimentos do Instituto Adolfo Lutz (FREITAS *et al.*, 2008). Observa-se que os rendimentos com propano foram sempre superiores, indicando possivelmente uma cinética mais favorável em função do propano ser uma molécula menor do que o hexano e, portanto, com mais facilidade de penetração nos poros da matriz vegetal. Outro aspecto a ser ressaltado diz respeito ao emprego de fluidos pressurizados no processo de extração. A extração com propano é de fato um processo dinâmico de extração com líquido pressurizado (PLE). De acordo com HERRERO *et al.* (2006), a extração dinâmica com líquidos pressurizados pode melhorar a taxa de extração por permitir um melhor contato entre a matriz e o solvente puro que está sendo bombeado continuamente para a célula de extração.

Em termos de variáveis do processamento, observa-se que os rendimentos para o propano como solvente foram bastante similares em todas as condições experimentais. Por outro lado, os experimentos com propano como solvente levaram a maiores rendimentos do que aqueles onde foi empregado etanol. Tal fato certamente está relacionado à maior afinidade química dos alcanos com os triglicérides quando comparado aos álcoois. Os efeitos das variáveis de processo serão posteriormente discutidos em detalhes sobre as cinéticas das extrações.

Na última coluna da Tabela 7 fica claramente evidenciado que o propano apresenta-se como um melhor solvente para o extrato do que o etanol. As solubilidades aparentes do óleo no propano são cerca de 3 vezes maiores do que aquelas no etanol. Quando se emprega mistura de solventes, valores de solubilidade aparente intermediárias são encontrados. Uma inspeção da tabela 7 revela que as variáveis de processamento tem um pequeno efeito sobre a solubilidade aparente do extrato nos solventes, ou seja, a “capacidade de carga” de extrato pelo solvente é levemente afetada pelas condições de processamento.

Efeito de vazão para os distintos solventes

Uma variável importante que deve ser inicialmente explorada nos processos de extração com fluidos pressurizados é a vazão do solvente, pois a vazão pode influenciar diretamente as cinéticas de extração. Ademais o estudo da vazão fornece informações acerca do regime com o qual está sendo removido o extrato da matriz vegetal. A Figura 28 apresenta curvas de extração do óleo de palma empregando propano com solvente em distintas vazões. Para permitir diretamente a comparação de distintas vazões, as abscissas dos gráficos de extração são apresentadas em termos de massa de solvente no lugar de tempo de extração.

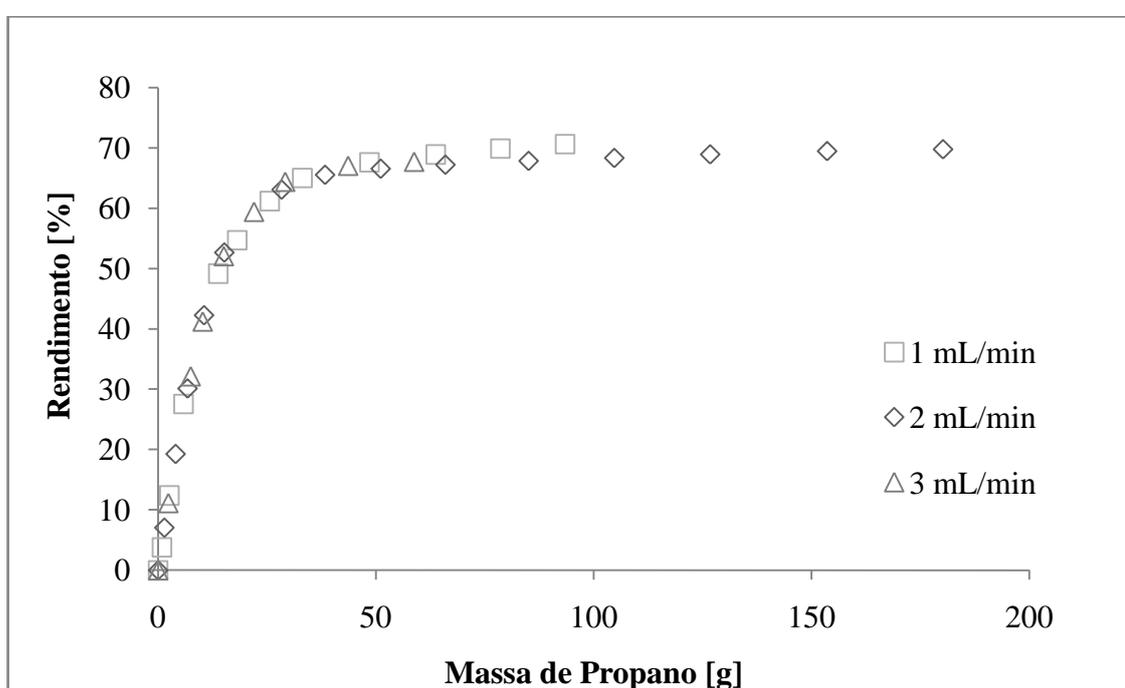


Figura 28: Variação de vazão no processo de extração com fluidos pressurizados usando propano a 40 °C e 10 MPa.

As curvas de extração apresentadas refletem típicas cinéticas de extração com fluidos pressurizados, onde podem ser identificadas três etapas na extração. Inicialmente, ocorre uma fase linear onde o solvente remove o óleo livre presente na matéria prima. Em geral, é comum se referir a esta etapa como uma etapa a capacidade de solvência do solvente está limitando a quantidade de óleo a ser extraída. Numa segunda etapa, quando o óleo livre está já escasso, ocorre a remoção do óleo presente nos poros da matriz vegetal. Neste ponto começam a surgir limitações de transferência de massa, uma vez que o solvente precisa se difundir para o interior dos poros, solvatar o óleo e posteriormente sair para o seio da fase contínua. Esta fase

é acompanhada pelo decréscimo da inclinação da curva de extração. Finalmente, ocorre uma região de taxa nula de extração, onde não existe mais óleo para ser extraído da matéria vegetal.

A Figura 28 indica que a vazão de propano não se mostrou significativa sobre a cinética da extração, dentro da faixa experimental investigada. A vazão está diretamente relacionada ao tempo de residência do solvente no interior do reator. Tal resultado indica que as vazões avaliadas não afetam na velocidade de solubilização do óleo por parte do solvente. Desta forma, dentro das condições investigadas, uma mesma massa de propano extrai praticamente a mesma quantidade de óleo, independente da velocidade com que o solvente percorra o leito.

A Figura 29 apresenta o efeito da vazão quando se emprega etanol como solvente pressurizado na extração do óleo de palma, de onde se observa que as mesmas tendências encontradas para o propano estiveram presentes, ou seja, a velocidade com que o solvente flui pela matéria prima é pouco significativa na solvatação do óleo vegetal, dentro das condições avaliadas.

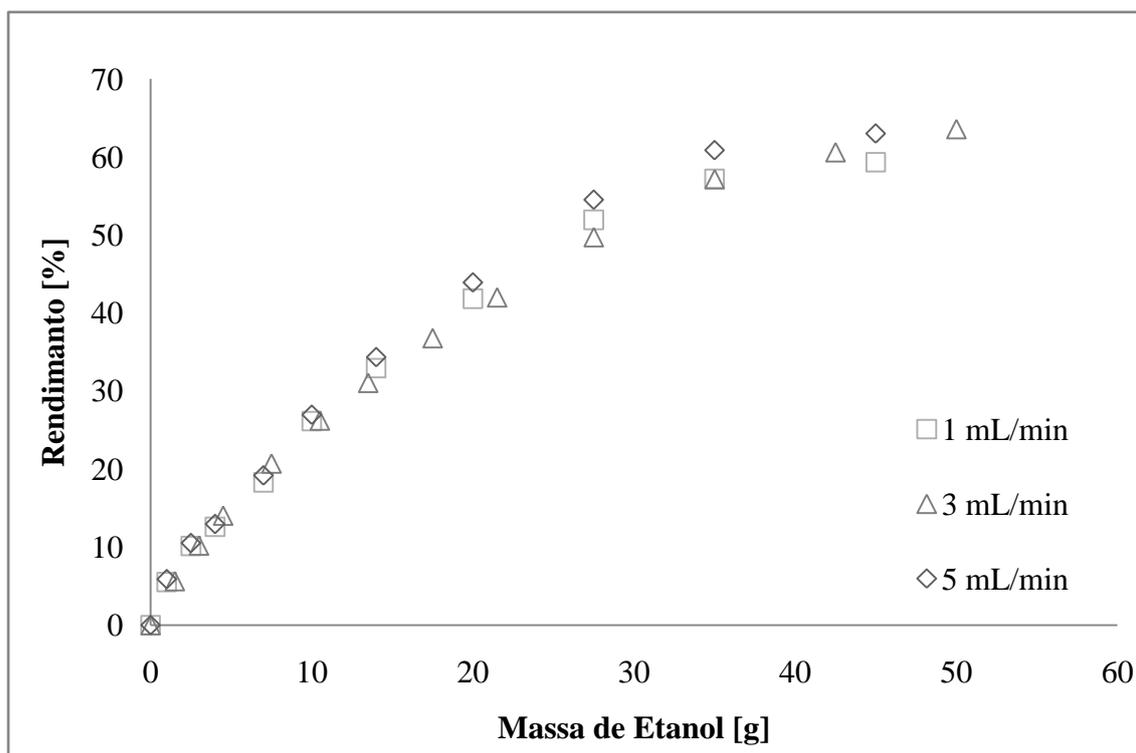


Figura 29: Variação de vazão no processo de extração com fluidos pressurizados usando propano a 40 °C e 10 MPa.

A Figura 30 apresenta o efeito da vazão para os distintos solventes de extração. Observa-se as mesmas tendências em termos de vazão para ambos solventes, apesar da melhor capacidade de solvatação do propano em comparação com o etanol.

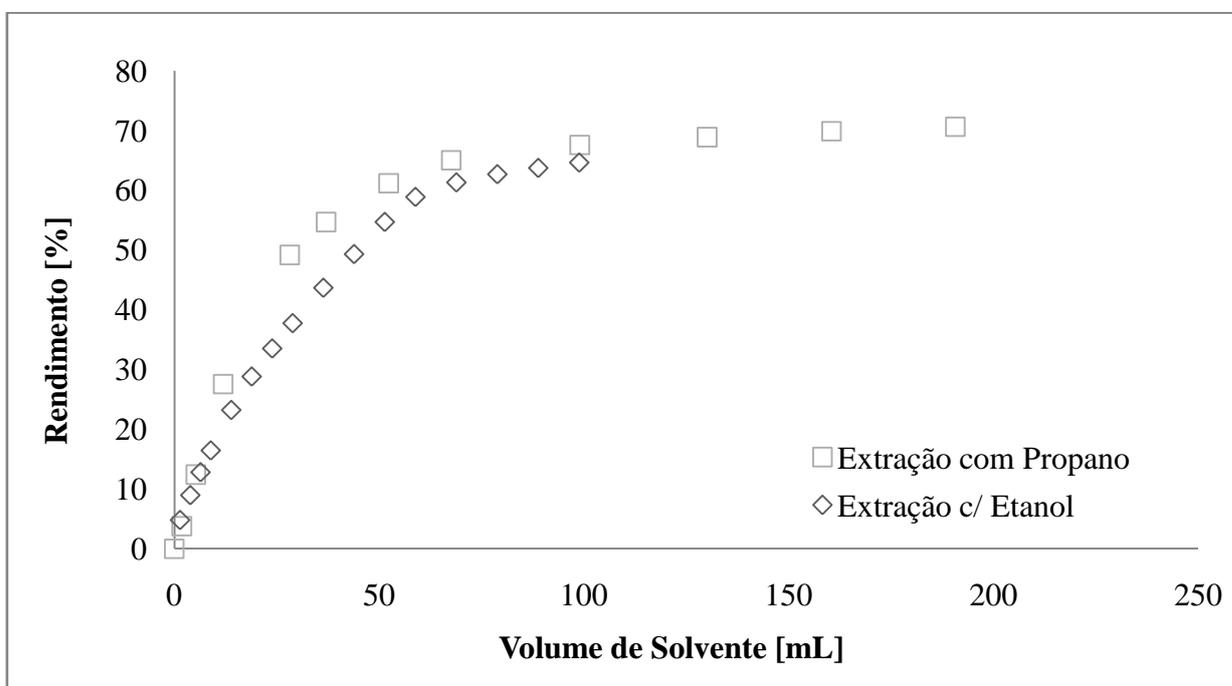


Figura 30: Variação de vazão no processo de extração com fluidos pressurizados usando propano e etanol a 40 °C e 10 MPa.

Efeitos de temperatura e pressão

A Figura 31 apresenta o efeito da temperatura e da pressão de extração do óleo de palma empregando propano como solvente. Pode ser observado nesta figura que tanto a temperatura quanto a pressão apresentaram efeitos muito pouco pronunciados na cinética da extração. Tal efeito está relacionado à elevada capacidade de solvatação do óleo vegetal pelo propano. De fato, dentro das condições experimentais de temperatura e pressão avaliadas, o sistema óleo vegetal/propano são completamente miscíveis (LANZA *et. al*, 2005; NDIAYE *et al.*, 2006) de forma que a alteração das variáveis de processo causam pouco efeito na velocidade de extração. Ademais, o propano apresenta-se como um líquido comprimido nas condições investigadas e, desta forma, a alteração de suas propriedades é pouco evidenciada, colaborando para marginalizar o efeito desta variável na extração.

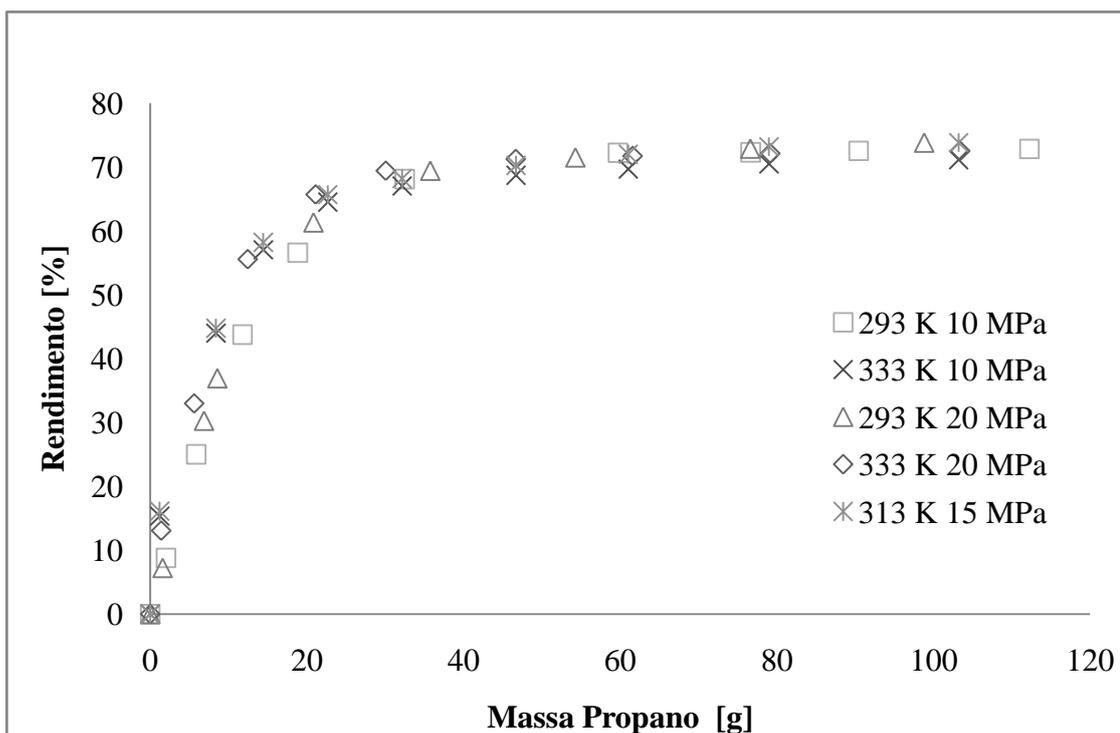


Figura 31: Extração do óleo de Palma com fluidos pressurizados a 3 mL/min, usando propano como solvente.

Uma inspeção da Tabela 7 revela que a temperatura apresenta um pequeno efeito sobre a solubilidade aparente do óleo de palma no propano. Nas curvas cinéticas este efeito praticamente desaparece justamente em função da elevada miscibilidade do óleo no propano. CORSO *et al.*, (2010) investigaram a extração de óleo de sementes de gergelim, utilizando o propano pressurizado em temperaturas entre 30 e 60 °C e também encontraram o mesmo efeito pouco pronunciado da temperatura. FREITAS *et al.* (2008) investigando a solubilidade do óleo de uva em propano também encontraram resultados que suportam o fraco efeito da temperatura na cinética de extração de óleos vegetais com propano pressurizado.

A figura 32 apresenta o efeito da temperatura sobre a cinética de extração do óleo de palma empregando etanol pressurizado como solvente. Para o etanol pode-se perceber que a variação da temperatura acarreta em uma alteração direta na cinética da extração. Este resultado pode estar relacionado principalmente às alterações físico-químicas que ocorrem no óleo vegetal com o aumento da temperatura. O incremento desta variável leva a uma diminuição da viscosidade e da densidade do óleo, além do incremento em sua pressão de vapor. Como as alterações nas propriedades do etanol são pouco pronunciadas dentro desta faixa de temperatura e o etanol não é um solvente tão bom para os óleos vegetais, a mudança favorável das propriedades do óleo resulta em melhorias diretas na cinética de extração.

Importante salientar que estes efeitos não foram evidenciados tão fortemente para o propano uma vez que a mistura propano/óleo vegetal é completamente miscível em toda faixa investigada e, desta forma, a alteração das propriedades do soluto ficaram em segundo plano. Por outro lado, a solubilidade limitada do óleo no etanol faz com que qualquer alteração nas propriedades do soluto afete a cinética da extração.

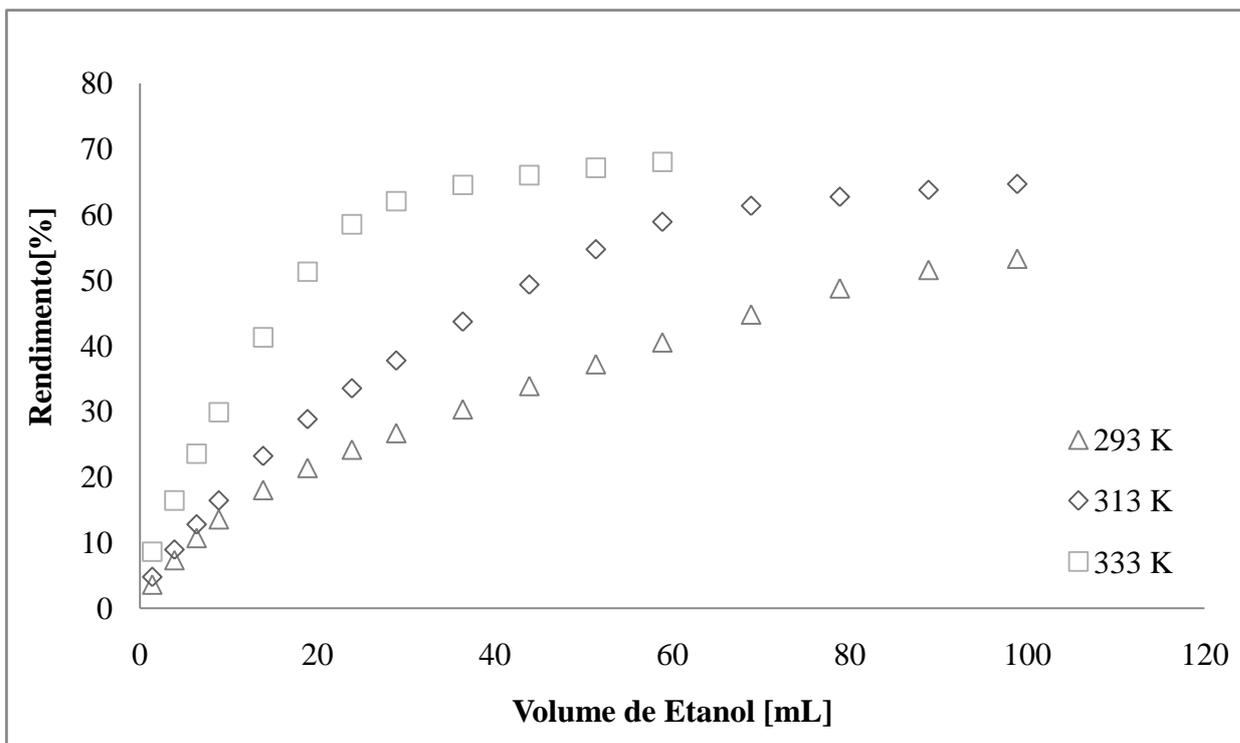


Figura 32:Extração do óleo de Palma com fluidos pressurizados a 2 mL/min, usando etanol como solvente.

A figura 33 apresenta o efeito de distintas concentrações da mistura solvente (etanol/propano) sobre a cinética da extração do óleo de palma. Pode ser evidenciado que quanto maior a proporção do propano na mistura de solventes, mais rápida será a cinética de extração. Este fato é bastante relevante quando se considera a integração das unidades experimentais, pois influencia diretamente na razão óleo:álcool a ser trabalhada na transesterificação. Outro aspecto que corrobora com a utilização da mistura de solventes é que o propano vem já sendo utilizado com sucesso como cossolvente em reações de produção de ésteres/biodiesel sistemas pressurizados (HAN *et al.*, 2005; JIANG *et al.*,2012).

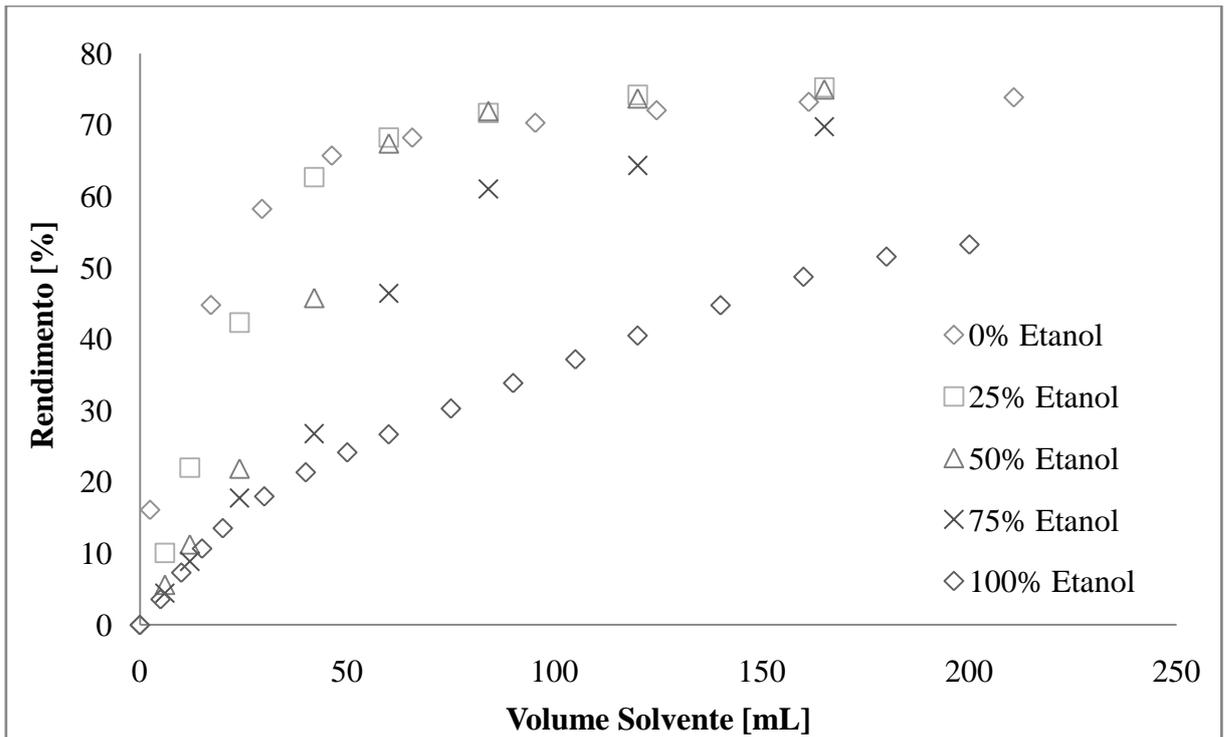


Figura 33: Influência da composição de solventes (etanol:propano) na extração a partir da fibra da palma sob vazão constante de 3 mL/min a 313K e 15 MPa.

As figuras 34 a 36 apresentam o efeito da temperatura sobre a cinética da extração do óleo de palma com o uso de misturas solventes de 25/75; 50/50 e 75/25 de etanol em propano em base % volumétrica. Pode ser observado que a medida que se incrementa o conteúdo de etanol na mistura solvente, mais pronunciado é o efeito da temperatura. Este resultado pode ser atribuído ao fato de que quanto mais álcool tiver na mistura solvente, mais pobre será o solvente e, portanto, as mudanças nas características do óleo vegetal com temperatura é mais evidente nas cinéticas de extração.

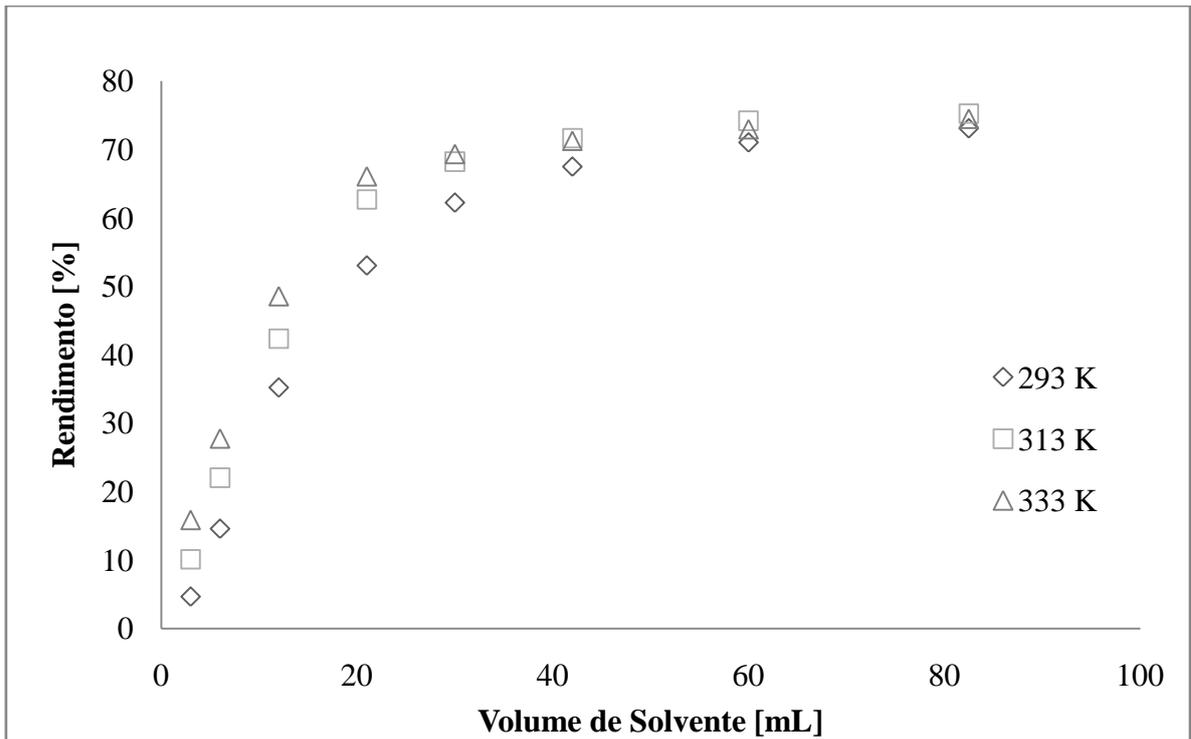


Figura 34: Variação de temperatura no processo de extração com misturas de fluidos pressurizados a 25% Etanol e 75 % de propano

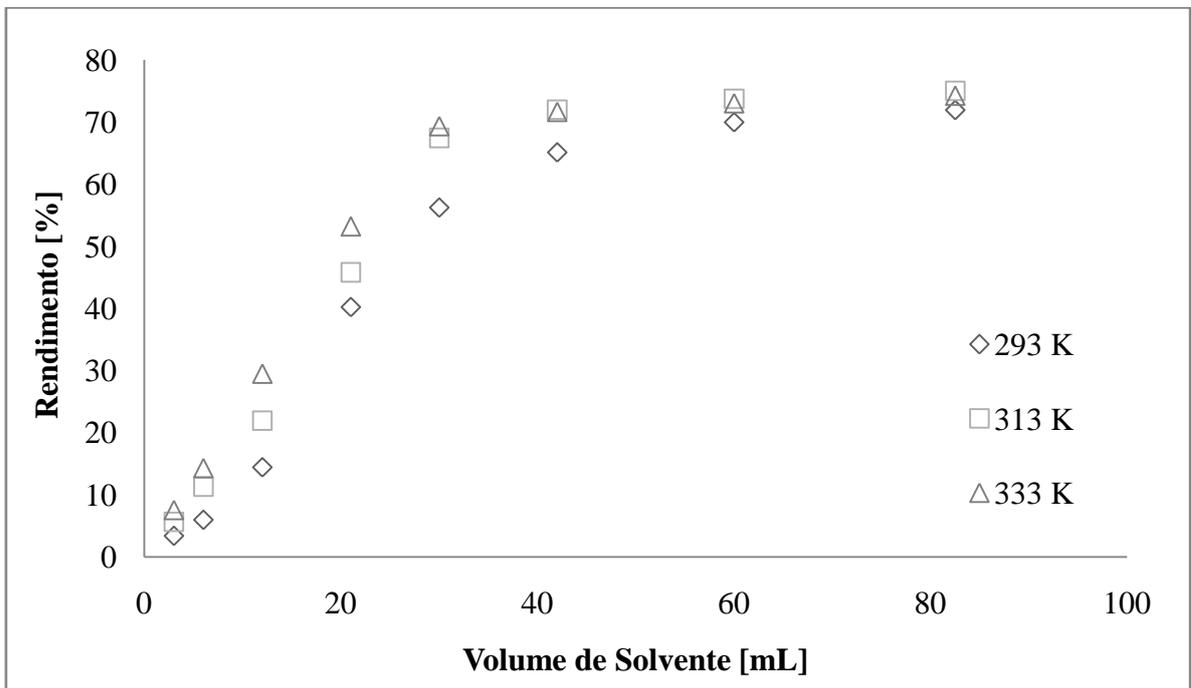


Figura 35: Variação de temperatura no processo de extração com misturas de fluidos pressurizados a 50% Etanol e 50 % de propano.

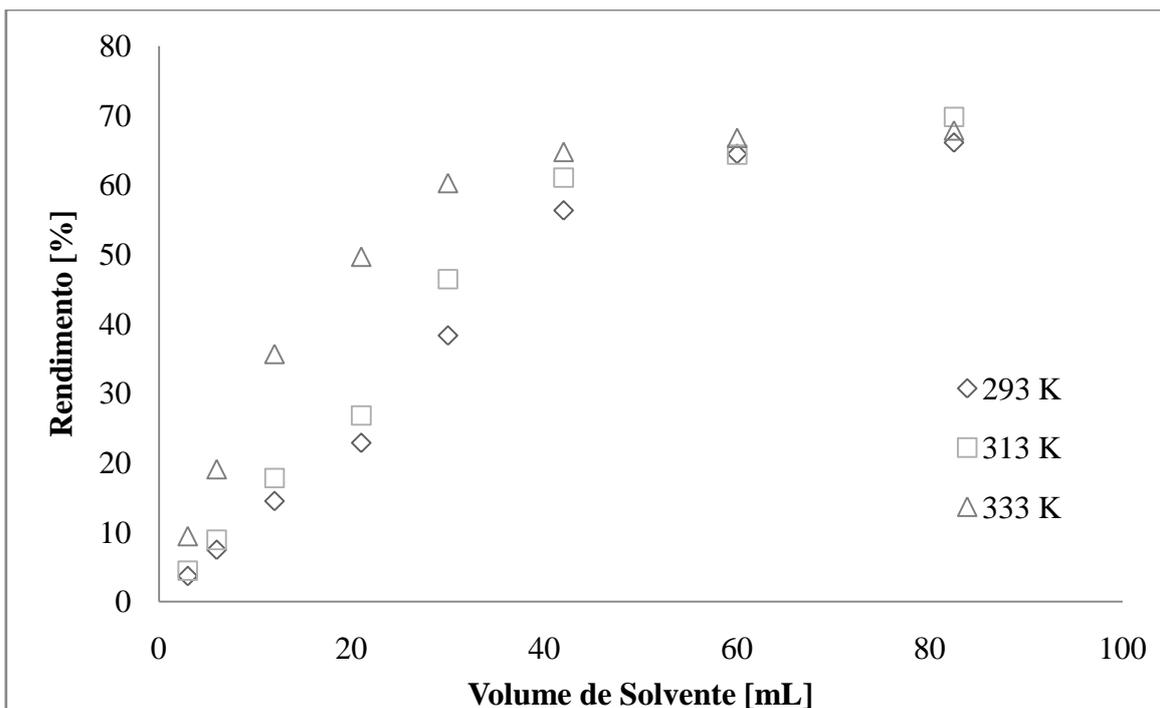


Figura 36: Variação de temperatura e no processo de extração com misturas de fluidos pressurizados a 75% Etanol e 25 % de propano.

4.1.2 Caracterizações do Extrato

Quantificação de Carotenoides

Os carotenoides são compostos com alto valor agregado, cujas estruturas básicas apresentam-se na forma de cadeias alifáticas ou cadeias mistas (alifáticas-alicíclicas). As cadeias dos carotenoides possuem em geral cerca de 40 átomos de carbono de oito unidades isoprênicas (propriedade que explica a formação de terpenos em função de diversas moléculas iguais). Porém, dependendo do número de átomos de carbono presentes na molécula, a unidade isoprênica pode variar para maior ou menor número (BREITENBACH *et al.*, 2014).

A tabela 8 apresenta a concentração de carotenoides para cada experimento realizado. É visível verificar que o solvente usado tem muita influência na quantidade de carotenoide obtido no óleo vegetal, fato que pode ser explicado em função da afinidade química entre o solvente e este soluto (HEJTMÁNKOVÁ *et al.*, 2013). Pode ser observado na Tabela 8 que os óleos extraídos com propano apresentam maiores quantidades de carotenoides que aqueles extraídos com etanol. O propano é um solvente apolar e os carotenoides possuem essa mesma característica.

O etanol, por se tratar de um composto polar, não tem o mesmo poder de solvatação do propano para os carotenóides. Mesmo com o aumento da temperatura, que auxilia a entrada do solvente na cavidade porosa da matriz sólida, a quantidade de carotenoides obtida utilizando etanol é cerca de 3 vezes menor do que utilizando propano. Importante salientar que os carotenoides são termosensíveis, não suportando temperaturas acima de 40 °C (SÁNCHEZ *et al.*, 2014).

Os resultados apresentados na Tabela 8 indicam que os carotenoides presentes na fibra do dendê podem ser extratidos seletivamente da matéria prima. Ao se realizar a extração com etanol, os carotenoides não são retirados totalmente da matéria vegetal, podendo os mesmos serem obtidos em etapas posteriores com outros solventes mais adequados (BREITENBACH *et al.*, 2014).

Tabela 8: Concentração de beta-caroteno em óleo de palma extraído com solventes comprimidos.

Experimentos	Vazão [mL/min]	T [K]	P [bar]	Solvente	Concentração de Beta-carotene [mg/g óleo]	Concentração Média
1	1	313	100		5.55	
2	2	313	100		5.59	
3	3	313	100		5.61	
4		293	100	100%	5.41	5.50
5		293	200	propano	5.16	
6	3	313	150		5.81	
7		333	100		5.71	
8		333	200		5.16	
9	1	313			1.82	
10	3	313			1.68	
11	5	313	100	100% etanol	1.73	1.78
12		293			1.77	
13	2	313			1.81	
14		333			1.85	
15		293			2.99	
16		313		25% etanol/ 75% propano	3.21	3.08
17		333			3.03	
18	3	293	150		3.17	
19		313		50% etanol/ 50% propano	3.08	3.08
20		333			3.03	
21		293		75% etanol/	3.22	
22		313		25% propano	2.94	3.16
23		333			3.31	
24			Soxhlet		6.43	

Perfil Químico

A tabela 9 apresenta o perfil químico quanto a triglicerídeos para os óleos extraídos neste trabalho. Os resultados dispostos nesta tabela permitem informar que o tipo de solvente não influencia fortemente nos resultados obtidos, pois ao comparar os resultados do perfil químico dos extratos de propano, etanol e da mistura deles como solvente, não se identifica uma variação significativa. Tal característica é importante quando se vislumbra o direcionamento destes óleos para a produção direta de biodiesel. A variação de temperatura também não contribui na alteração das informações aqui encontradas, dentro os limites abordados não há uma divergência muito evidenciada na quantificação de triglicerídeos.

Uma característica importante destes resultados reside no fato de que os extratos obtidos no presente trabalho apresentam perfil químico similar aqueles encontrados para o óleos de palma na literatura, para o óleo de palma comercial e para aquele obtido via extração com Soxhlet. Neste sentido, o perfil químico similar dos diversos óleos extraídos possibilitam afirmar que o meio de extração, o tipo de solvente e até a variação das variáveis de processo, sugerem óleos com características adequadas para a integração das unidades de extração e produção de biodiesel a alta pressão.

Tabela 9: Quantificação de ácidos graxos no óleo de palma extraído com propano e etanol comprimidos .

Ácido Graxo	Lit.	Propano						Etanol				Soxhlet	Comercial
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		
Láurico	0.2	0.1	0.1	<0.1	0.3	0.2	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.2	0.1	<0.1
Mirístico	1.1	0.8	0.7	0.8	0.6	0.9	0.9	1.0	0.7	0.9	0.7	0.9	0.8
Palmítico	44	42	41.2	43.5	44.8	44.9	41.9	45.0	42.9	40.9	42.3	46.0	45.3
Esteárico	4.5	4.4	4.3	4.7	4.8	4.5	4.6	4.8	4.6	4.3	4.7	5.0	4.9
Oleico	39.2	35.4	38.3	38.7	37.5	39.9	39.7	39.8	38.2	39.1	35.5	38.1	40.0
Linoleico	10.1	9.4	9.7	9.5	8.3	10.0	9.4	8.8	8.7	9.1	9.4	9.5	9.0
Linolênica	0.4	0.3	0.3	0.1	0.4	0.2	0.1	0.4	0.3	0.1	0.4	0.3	0.2

Viscosidade e Densidade

O comportamento da viscosidade e da densidade dos óleos vegetais entre 30 e 70°C. são apresentados na Figura 37. O intuito de apresentar este estudo é comparar se os óleos comercial, extraído com propano e extraído com etanol indicam diferenças entre as suas propriedades, bem como avaliar a magnitude da alteração de tais propriedades dos extratos nas faixas experimentais investigadas na extração. Os dados apresentados na Figura 35 indicam que o comportamento da viscosidade a partir de certa temperatura torna-se indiferente ao meio de origem do óleo de palma. A premissa da igualdade dos valores da viscosidade dos óleos sugere que o comportamento de transporte dos fluidos é semelhante. Analisando a densidade dos extratos, pode ser observado que o extrato oriundo do etanol difere dos demais, apesar desta diferença ser pouco pronunciada (segunda casa decimal). Tais resultados podem ser devido à característica polar do etanol que pode extrair em pequena quantidade compostos distintos dos demais solventes.

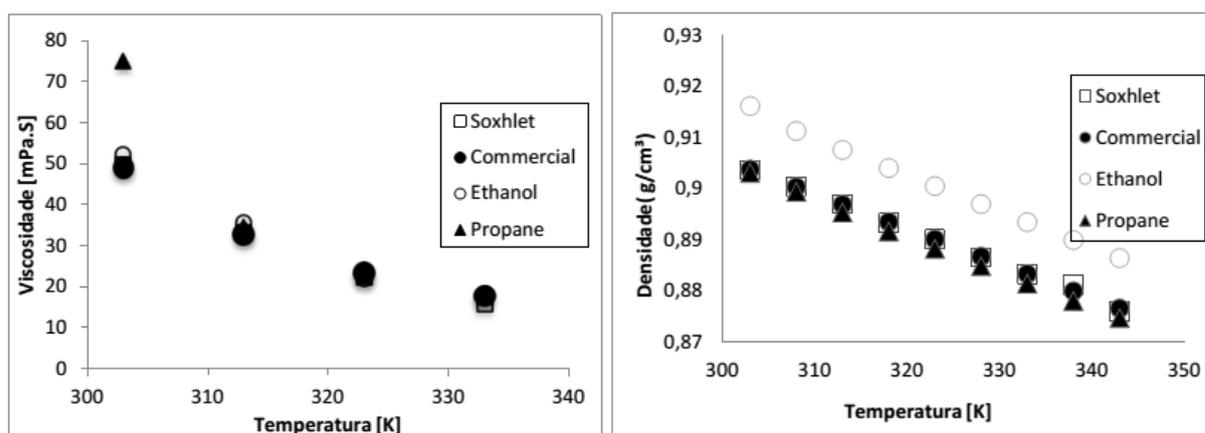


Figura 37:: Perfil da viscosidade (A) e da densidade (B), do óleo de palma extraído com solventes distintos comparado ao comercial.

4.1.3 Modelagem

O desenvolvimento do modelo foi feito em linguagem de programação Fortran, usando a ferramenta visual Studio 2008 (Microsoft ® LTDA) juntamente com o Plugin fornecido pela IBM para programação em Fortran. Os códigos foram desenvolvidos na Universidade Estadual de Maringá e adaptados para as necessidades. Todos os parâmetros foram estimados usando a biblioteca Simulated Annealing.

A estimação dos parâmetros Z e Y do modelo proposto por SOVOVÁ (1994), os coeficientes de transferência de massa, K_aF e K_aS , os valores para a função objetivo e demais índices estatísticos avaliados para cada condição experimental estão apresentados na Tabela 10.

A Figura 38 apresenta a performance do modelo de SOVOVÁ (1994) para a cinética de extração do óleo de palma empregando propano pressurizado como solvente. Nesta figura, as curvas cinéticas são plotadas em função da massa acumulada de óleo de palma versus o tempo de extração.

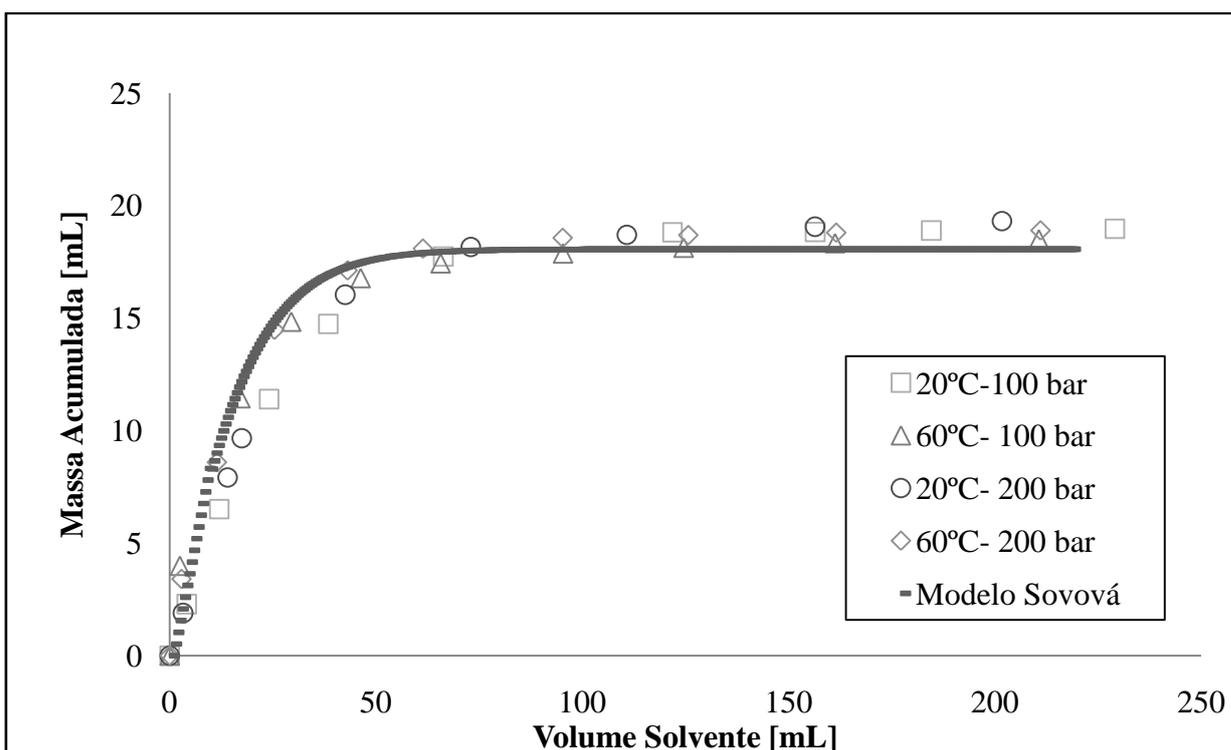


Figura 38: Modelo de Sovová aplicado na extração de óleo de palma usando propano como solvente, a 1 mL/min.

Tabela 10: Resultados do modelo Sovová na cinética de extração do óleo de palma com propano, etanol e suas misturas como Solventes comprimidos.

Solvente	Razão	Temperatura (°C)	Z	Y	KaF (min-1)	KaS (min-1)	F _{OBJ}	ADD (%)	R ²	Fb _{ies}
Propano	100%	20	25,4	0,8	1,5	0,03	1,0	5,3	0,99	1,0
		20	26,1	33	1,4	0,001	0,3	7,1	0,99	1,1
		40	25,6	41,1	1,4	0,004	0,1	11,2	0,99	1,0
		60	25,3	8,1	1,4	0,02	0,2	8,7	0,98	1,0
		60	24,8	9,7	1,5	0,02	0,2	7,6	0,98	1,1
Etanol	100%	20	25,4	8,3	1,4	0,02	0,4	5,2	0,99	1,1
		40	26,1	7,6	1,4	0,02	0,2	6,1	0,98	1,0
		60	25,6	1,5	1,5	0,005	3,1	4,1	0,99	1,1
	25% Etanol	20	25,3	5,5	1,5	0,03	0,4	5,6	0,97	1,0
	+	40	26,1	4,1	1,5	0,0004	3,2	5,1	0,98	1,1
	75% Propano	60	25,5	3,1	1,4	0,003	1,4	6,4	0,99	1,0
Etanol +	50% Etanol	20	26,4	5,4	1,4	0,001	0,4	3,1	0,97	1,1
	+	40	24,1	4,4	1,5	0,02	0,4	8,6	0,98	1,1
	50% Propano	60	26,1	2,1	1,5	0,03	0,2	13,1	0,99	1,0
Propano	75% Etanol	20	25,3	4,4	1,5	0,02	1,1	14,5	0,97	1,0
	+	40	26,2	5,1	1,4	0,009	3,1	8,4	0,98	1,0
	25% Propano	60	25,1	3,3	1,4	0,05	0,2	5,5	0,99	1,1

Analisando a Figura 38 percebe-se que o ajuste do modelo para o propano foi adequado para todos os valores de X_0 testados na etapa CER (índice referente à etapa de taxa constante de extração), sendo que nesta etapa o parâmetro que tem maior influência no ajuste da curva é o valor da solubilidade. Após a etapa CER as curvas simuladas com X_0 (razão mássica de soluto extraível, $g_{\text{soluto extraível}}/g_{\text{sólido inerte}}$) calculado em função da densidade apresentou melhor ajuste, pois menores teores iniciais de óleo provocam a redução do período de taxa constante, aumentando assim a influência do período difusional. Com isso podemos sugerir que para a solução do modelo, a determinação do teor inicial de óleo deve ser realizada considerando-se a densidade do solvente, pois o modelo é altamente dependente do valor de X_0 .

A Figura 39 apresenta os resultados do modelo na modelagem das curvas cinéticas da extração empregando etanol como solvente pressurizado. Analisando a Figura 39 percebe-se que o ajuste do modelo para o etanol apresentou o mesmo comportamento que o do propano, indicando que, indiferente do solvente, o modelo se adéqua satisfatoriamente.

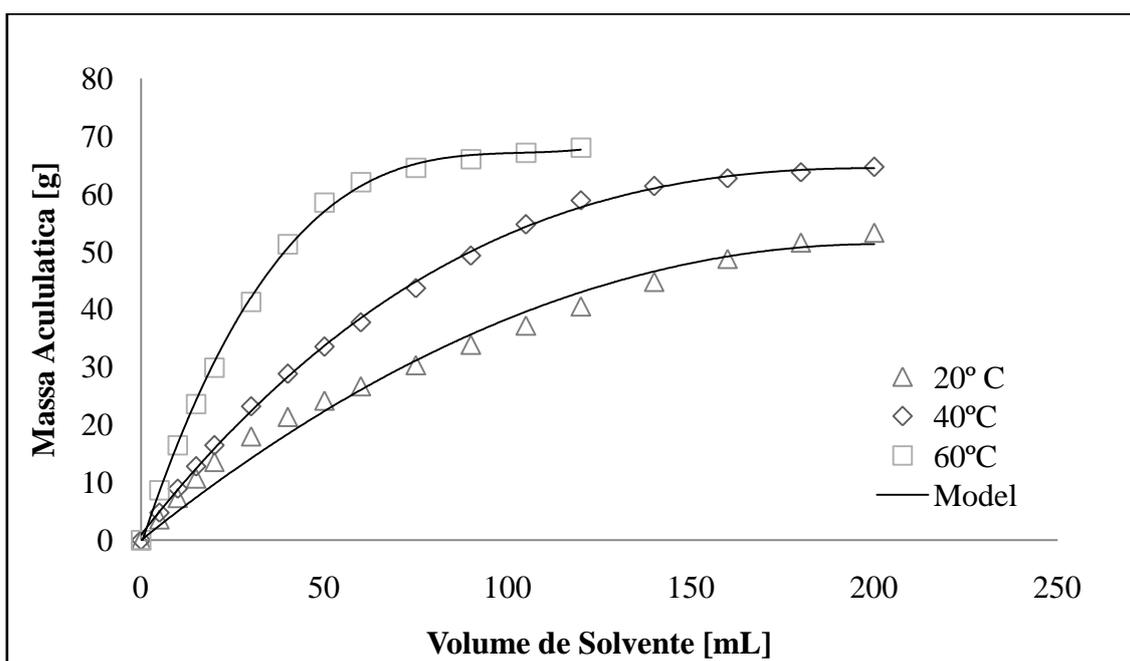


Figura 39: Modelo de Sovová aplicado na extração de óleo de palma usando etanol como solvente, a 1 mL/min.

4.2 Produção de biodiesel

4.2.1 Unidade Experimental

O sistema experimental desenvolvido neste trabalho foi concebido a partir do aparato descrito por JESUS (2010) e consiste em um reator tubular para operar em condições supercríticas com alimentação da mistura reacional de óleo de palma e álcool etílico (substrato). Adaptações foram feitas na unidade para sua melhoria tais como a inserção de um transdutor de pressão de volume zero e o emprego de fornos com características semelhantes aos fornos cromatográficos, o que possibilitou minimizar qualquer gradiente de temperatura no reator tubular. Ressalta-se que o equipamento foi totalmente construído no NUESC a partir de materiais adquiridos no mercado nacional (forno, válvulas, conexões, tubulações, indicadores e termopares) e importados (bomba isocratica de fluxo positivo).

Para validar a unidade experimental montada, foram reproduzidos dados experimentais da literatura que conduziram estudos de produção de biodiesel com o óleo de palma empregando metanol supercrítico como solvente/reagente. Os resultados de conversão em éster são apresentados na Tabela 11. Apesar da diferença entre algumas condições, há de se considerar que os alcoóis eram distintos e desvios da ordem de 5% são perfeitamente aceitáveis em função de oscilações na pureza da matéria prima e em oscilações nos métodos de quantificação dos produtos da reação.

Tabela 11: Reprodutibilidade da unidade reacional
Na conversão em éster(%).

Temperatura	Este Trabalho	Literatura *
250	23,9	-
275	31,4	20,4
300	50,1	44,3
325	68,4	72,97
350	105,6	-

* SAWANGKEAW *et al.*,(2011)

4.2.2 Influencia da Matéria Prima

O desenvolvimento de um processo integrado e compacto para a produção de biodiesel passa necessariamente pela robustez do processo no tocante a matéria-prima. Neste sentido, foram testadas distintas matérias primas (óleos de dendê) para a produção de biodiesel na

unidade experimental montada. Especificamente, obteve-se um novo lote de dendê para a extração do óleo de acordo com os procedimentos apresentados anteriormente, além de óleos de dendê comercial (obtidos por prensagem mecânica) e extraídos por Soxhlet. Ademais, para avaliar a influência da pureza do óleo de dendê sobre o rendimento da reação de produção de biodiesel em meio supercrítico, um óleo de dendê obtido das extrações com propano foi também degomado para remoção dos fosfolipídeos. A figura 40 expõe o comportamento cinético da extração realizada do Lote 2 de dendê empregando propano pressurizado como solvente (sob vazão volumétrica de 1 mL/min e pressão de 150 bar) em comparação com os resultados anteriormente apresentados, de onde pode ser constatado os resultados são bastante similares.

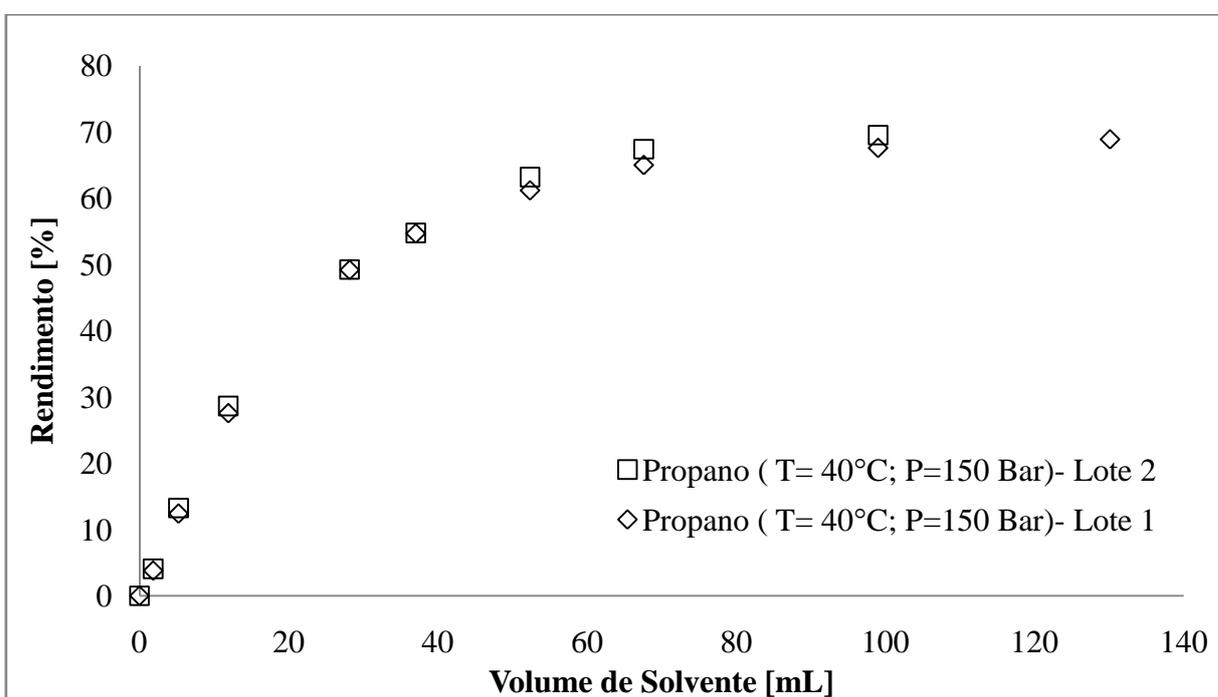


Figura 40: Cinética de extração em matéria s Primas extraídas em período de tempo distintos.

O perfil químico dos triglicerídeos dos 4 óleos de dendê testados para avaliar a influência da matéria prima sobre o rendimento da reação de produção de biodiesel empregando etanol supercrítico encontra-se na Tabela 12. Pode ser observado que tal perfil químico é bastante similar, independente da origem/pureza do óleo de dendê testado.

Tabela 12: Comparação do Perfil Químico da matéria Prima colhidas em períodos diferentes.

Composição Química	Literatura	Propano Subcrítico		Dendê Comercial
		Lote 1	Lote 2	
Láurico	0,2	0,1	0,2	0,1
Mirístico	1,1	0,8	0,87	0,79
Palmítico	44	42	44,9	45,3
Palmitoléico	-	-	-	-
Esteárico	4,5	4,4	4,5	4,9
Oléico	39,2	35,4	39,9	40
Linoléico	10,1	9,4	10	9
Linolênico	0,4	0,3	0,2	0,2
Araquídico	0,1	0	0	0
Behênico	-	-	-	-

A Tabela 13 apresenta os resultados do percentual de conversão em éster dos experimentos de produção de biodiesel em meio contínuo supercrítico empregando os distintos óleos de dendê. Pode ser claramente evidenciado que a pureza/origem do óleo de palma tem efeito muito pouco pronunciado sobre o rendimento da reação em ésteres. Este fato é altamente promissor para a integração dos processos de extração e produção direta de biodiesel em meio etanol supercrítico.

Tabela 13: Influencia do Estado da Matéria Prima.

Temperatura	Palma Comercial	Palma Bruto extraído com propano	Palma extraído com propano e degomado	Desvio
250	14	23,9	21,3	3,82
275	38	31,4	29,5	3,35
300	68	50,1	55,3	6,8
325	76	68,4	71,2	2,75
350		105,6	99,8	2,9

Trabalhos da literatura (HE et al, 2007; ZAIDUL et al, 2007) sugerem que uma das vantagens dessa tecnologia é a possibilidade de utilizar uma grande variedade de reagentes e não apresentar sensibilidade à acidez ou ao teor de água dos insumos. De particular interesse para este trabalho é o estudo de HE et al. (2007) que indicaram a não sensibilidade da matéria prima em teores elevados de acidez (30%) na reação de transesterificação em alcoolica

supercrítica. No presente trabalho, os óleos foram submetidos a testes de acidez e de umidade. Os resultados indicaram umidades na ordem de 1 % para todos os óleos. Por outro lado, o extrato oriundo da extração com fluidos pressurizados indicou acidez na ordem de 10 %, ao passo que os demais resultaram em acidez em torno de 2%. Este último aspecto seria muito desfavorável se fossem conduzidos experimentos sem uso da tecnologia supercrítica.

4.2.3 Influencia das variáveis de processo

Uma vez que a matéria prima apresentou pouca influência sobre a conversão das reações, um volume em torno de 500mL de óleo de dendê foi obtido por uma série de extrações com propano na vazão de 3 mL/min, 40°C e 150 bar. Este óleo foi então utilizado nos experimentos para avaliar o efeito das variáveis do processamento durante a produção de biodiesel em meio contínuo com etanol supercrítico.

Temperatura

Nos experimentos conduzidos em condições supercríticas do álcool, a temperatura é um das variáveis de trabalho mais investigadas, sendo analisada em faixas compreendidas entre 250 e 350°C (KUSDIANA e SAKA, 2001a,b; KUSDIANA e SAKA 2004a,b; DEMIRBAS, 2002, 2006, 2007; HEGEL et al., 2007; SILVA et al., 2007; VARMA e MADRAS, 2007; WANG e YANG, 2007; ANITESCU et al., 2008; VIEITEZ et al., 2008). O efeito da temperatura sobre a reação de produção de biodiesel em meio pressurizado é bem documentada na literatura, indicando um contínuo acréscimo da conversão com o incremento desta variável (MARULANDA *et al.* (2011); SCHULTE *et al.* (2007); CONG *et al.* (2012)). Segundo ANITESCU et al. (2008), quanto maior a temperatura mais semelhantes ficam as condições físico-químicas entre o álcool e o óleo, facilitando a conversão em ésteres.

Para o presente trabalho a faixa de temperatura investigada foi de 250 a 350°C variando em 25°C. A Figura 41 apresenta o efeito da temperatura na reação de produção de biodiesel etílico em meio supercrítico, de onde pode ser observado um contínuo incremento da conversão em ésteres com a temperatura dentro da faixa experimental investigada. Alguns autores apontam também que temperaturas mais elevadas contribuem para a decomposição térmica dos produtos e reagentes da reação. Por exemplo, HE et al (2007a), ao analisarem os resultados obtidos na transesterificação de óleo de soja em metanol supercrítico, concluíram que a razão do decréscimo no rendimento é decorrente do fato do conteúdo de ésteres insaturados diminuir função de reações de decomposição térmica e hidrogenação que

consumem tais ésteres, especialmente C18:2 (linoleato) e C18:3 (linolenato). Os resultados obtidos neste trabalho não permitem concluir se está ou não ocorrendo a degradação térmica do meio reacional, uma vez que foi observado um contínuo incremento da conversão em ésteres com a temperatura dentro da faixa experimental investigada.

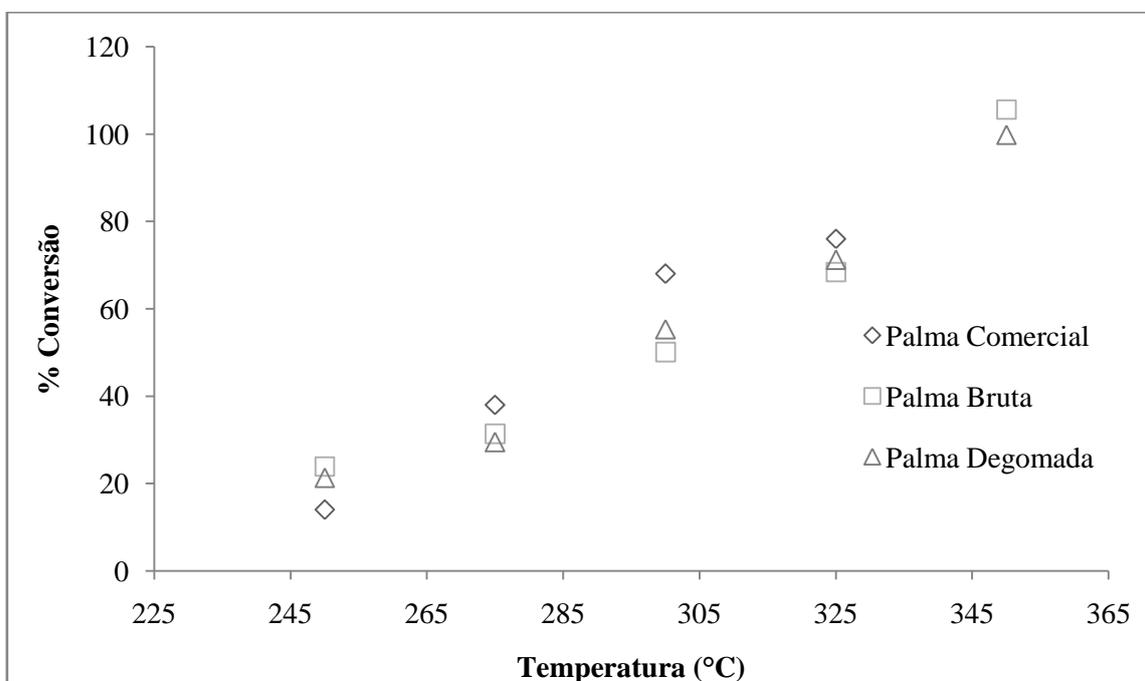


Figura 41: Efeito da temperatura no processo integrado sobre a conversão da reação de transesterificação etílica de óleo de palma em reator contínuo pressurizado vazão de 1 mL/min e pressão de 10 MPa.

Pressão

A Figura 42 apresenta os resultados da reação de produção de biodiesel etílico do óleo de palma bruto extraído com propano. Pode ser visualizado que a pressão não é variável significativa do processo, dentro da faixa experimental investigada. WANG *et al.* (2007) utilizaram a teoria do estado de transição para representar o efeito da pressão sobre os parâmetros cinéticos da transesterificação supercrítica. Neste trabalho, a pressão não teve efeito significativo sobre o rendimento da reação, sugerindo que o volume parcial molar não sofre alteração considerável com a pressão neste sistema e condições.

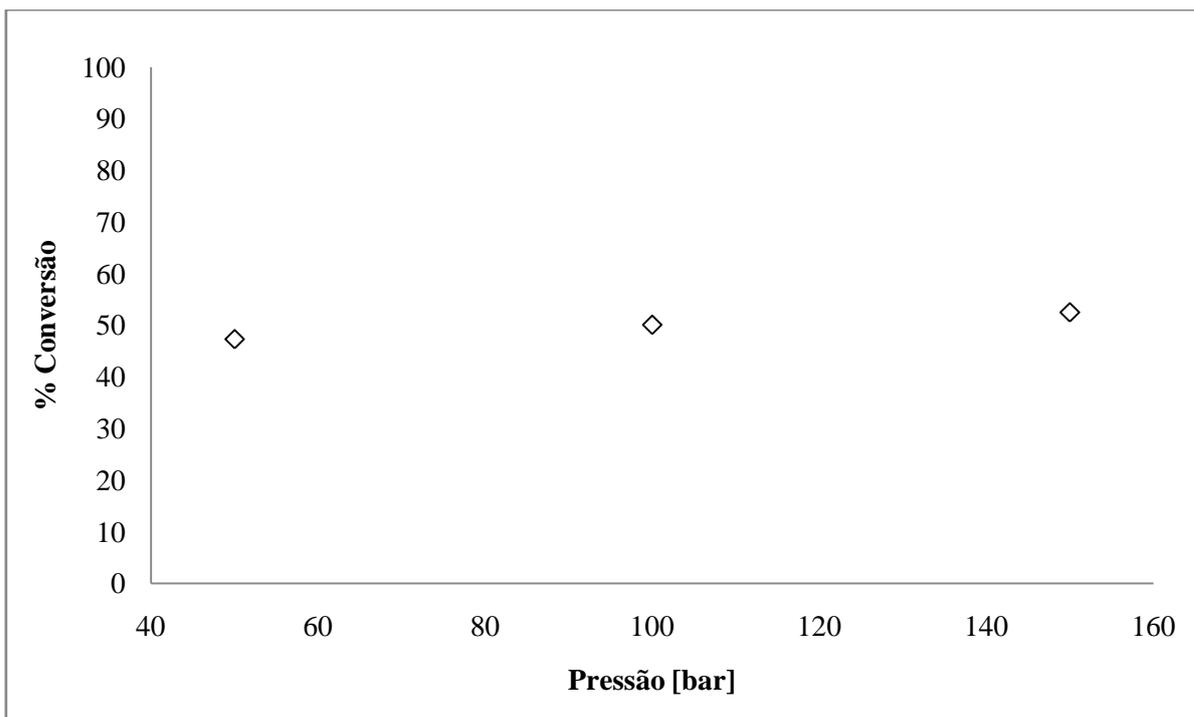


Figura 42: Efeito da pressão sobre a conversão da reação de transesterificação étilica de óleo de palma em reator contínuo pressurizado vazão de 1 mL/min e temperatura de 300 °C.

Segundo HEGEL *et al.*,(2007) e ANITESCU *et al.*,(2008) na reações de transesterificação que operam em pressões da ordem de 100 bar e empregando reatores de 1/4" de diâmetro externo, podem sofrer separação de fases no meio reacional. A melhoria do contato entre as fases pode ser obtida através do aumento da turbulência do meio ou pela adição de um sistema que promova a mistura das fases.

SRIVASTAVA e PRASAD, (2000) acreditam que na reação de transesterificação inicialmente ocorra um sistema líquido bifásico por parte dos reagentes. A medida que a formação de ésteres ocorre, os mesmos atuam como um solvente mútuo para os reagentes, formando assim um sistema monofásico. Neste sentido, sugere-se que a variação de pressão não influencia significativamente o meio reacional a partir de um valor mínimo onde os reagentes fiquem homogêneos dentro do reator.

Razão Molar

No processo de transesterificação, a estequiométrica mínima é de 1:3 (óleo:álcool). No entanto, em condições supercríticas, existe a necessidade da utilização de excesso de álcool a fim de aumentar a solubilidade entre as fases, aumentando a conversão em ésteres

(KUSDIANA e SAKA, 2000; SILVA *et al.*, 2007; SANTOS 2009; DEMIRBAS, 2009). No presente trabalho, avaliou-se o efeito da razão molar entre 1:20 até 1:100, valores estes tipicamente encontrados na literatura. A Figura 43 apresenta os resultados deste estudo.

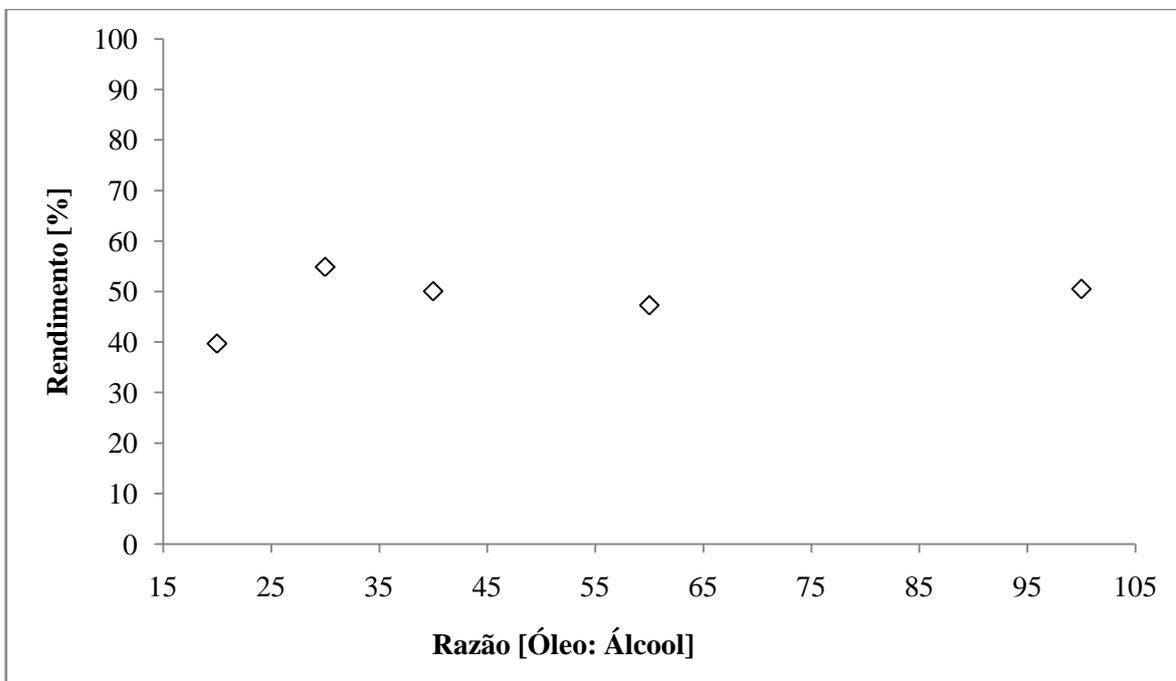


Figura 43:Efeito da razão (Óleo:Álcool) sobre a conversão da reação de transesterificação etílica de óleo de palma em reator contínuo pressurizado pressão de 100 bar e temperatura de 300 °C.

Para processos não catalíticos, normalmente a literatura reporta um aumento na conversão com o aumento da razão molar óleo:álcool até 1:40 e, a partir desta razão molar não se verifica mais aumento na conversão em função do óleo apresentar-se bastante diluído no álcool. (WANG *et al.*, 2007). No presente trabalho, pode ser verificado que a razão óleo:álcool não se apresentou significativa dentro da faixa experimental investigada.

4.3 Integração de Unidades

4.3.1 Considerações iniciais

O item 4.1 expôs os resultados da etapa de extração do presente trabalho. Ao avaliar a cinética de extração foi possível afirmar que a depender do solvente a ser usado, assim como da temperatura essa cinética pode ser alterada. Este fato indica que é possível controlar a quantidade de matéria prima a ser adicionada na etapa de produção de biodiesel. Os resultados confirmaram também que a mistura etanol/óleo efluente da etapa de extração poderia ser diretamente inserida na produção de biodiesel.

A análise da razão entre etanol e óleo que era resultante da extração, indicou que esta razão ficava limitada entre 1:10 (óleo:álcool em base molar) a 1:100 (óleo:álcool em base molar). Estes valores foram computados considerando as etapas da extração onde havia remoção de óleo da matéria prima (etapa linear mais a de extração limitada pela transferência de massa). Os estudos realizados para avaliar o efeito da razão molar (Figura 43) indicaram que dentro desta faixa, esta variável tinha pouco efeito no rendimento da extração. Esta análise sugere que a mistura efluente da unidade de extração pode ser direcionada diretamente à unidade de produção de biodiesel.

Outro aspecto importante de ser abordado diz respeito à influência da pureza da matéria prima (óleo vegetal) para a produção de biodiesel. Segundo *CHOI et al.*, (2011) os fosfolipídios dificultam o processo de conversão em éster através da obstrução do contato entre os triglicerídios e o álcool. No entanto, o estudo apresentado no item 4.2.2, mostrou que o estado da matéria prima não afetou a produção de ésteres na unidade experimental e com os procedimentos adotados no presente trabalho.

Todos estes aspectos sugerem que a mistura efluente do processo de extração pode ser diretamente alimentada na unidade de produção de biodiesel sem tratamentos preliminares. Assim sendo, nos estudos realizados neste trabalho a mistura óleo/álcool que saía pressurizada do extrator era direcionada diretamente para a unidade de biodiesel na mesma pressão da extração.

4.3.3 Efeitos de variáveis do processamento

A figura 44 apresenta os resultados da conversão em ésteres do óleo de palma para distintas temperaturas. Nesta figura são comparados os resultados obtidos da produção de

biodiesel em meio pressurizado de distintas matérias primas na unidade isolada com aqueles do processo integrado.

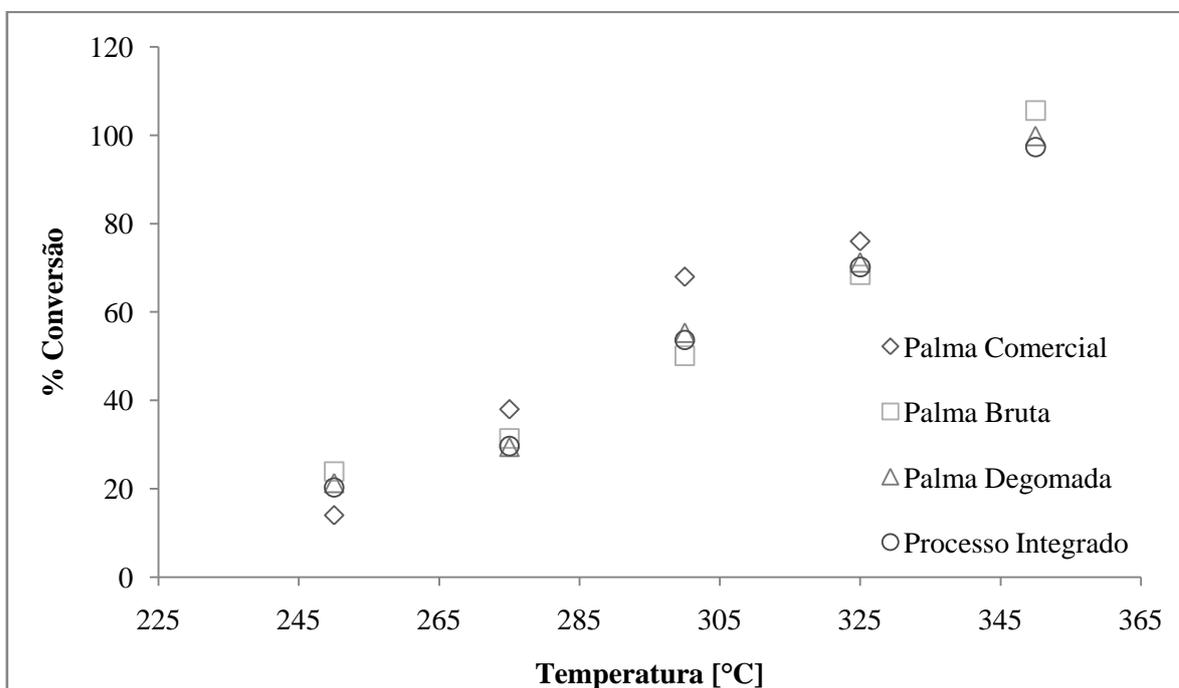


Figura 44:: Efeito da temperatura no processo integrado sobre a conversão da reação de transesterificação etílica de óleo de palma em reator contínuo pressurizado vazão de 1 mL/min.

Os resultados mostram claramente que a integração dos processos de extração e produção de biodiesel numa mesma unidade é um processo viável e eficaz. Salienta-se que no processo integrado a pressurização do sistema é feita apenas uma vez, quando o álcool é pressurizado pela bomba de HPLC para a extração do óleo vegetal. Tal aspecto é muito atrativo quando se busca uma unidade experimental compacta e intensificada, diminuindo custos de implantação da unidade como um todo. As unidades reacionais para produção de biodiesel são invariavelmente compostas de diversas operações tais como extração do óleo vegetal, purificação do óleo, purificação do álcool, reação para produção do biodiesel, purificação do biodiesel. Desta forma, as unidades industriais para a produção de biodiesel devem ser sempre em grande escala para viabilizar economicamente o processo. Os resultados apresentados neste estudo demonstram claramente que a tecnologia de fluidos pressurizados pode ser aplicada com sucesso no intuito de produzir uma unidade reacional compacta e viável tecnicamente para produção de biodiesel.

A tabela 14 apresenta o balanço de massa da matéria prima alimentada ao sistema e dos produtos finais após o processo de extração/reação. Observa-se que o balanço de massa

indicou que todo o óleo extraído foi levado ao reator e parte dele convertido em biodiesel (conversão de acordo com a apresentada na Figura 44). As massas finais excedem um pouco o valor da massa da matéria prima em função da incorporação de moléculas de etanol nos ésteres quando comparado ao triglicerídeo original.

Tabela 14: Balanço de Massa nos experimentos de integração de unidade.

Temperatura (°C)	Massa alimentada ao extrator (g)	Massa na saída do reator de produção de biodiesel* (g)	Massa residual no final da extração (g)
250	26,02	14,21	13,70
275	26,04	13,74	12,55
300	26,03	14,70	12,50
325	26,01	13,43	13,03
350	26,02	13,20	13,45

* massa após remoção do álcool residual e glicerol da mistura efluente do reator

A figura 45 apresenta o efeito da vazão no processo. Esta variável não demonstrou efeito sobre a cinética da extração (vide seção 4.1), porém ela afeta diretamente o tempo de residência da mistura reacional dentro do reator para produção de biodiesel. Os resultados demonstram aumento da vazão diminui a conversão em ésteres dos triglicerídeos em função do decréscimo no tempo de residência no reator.

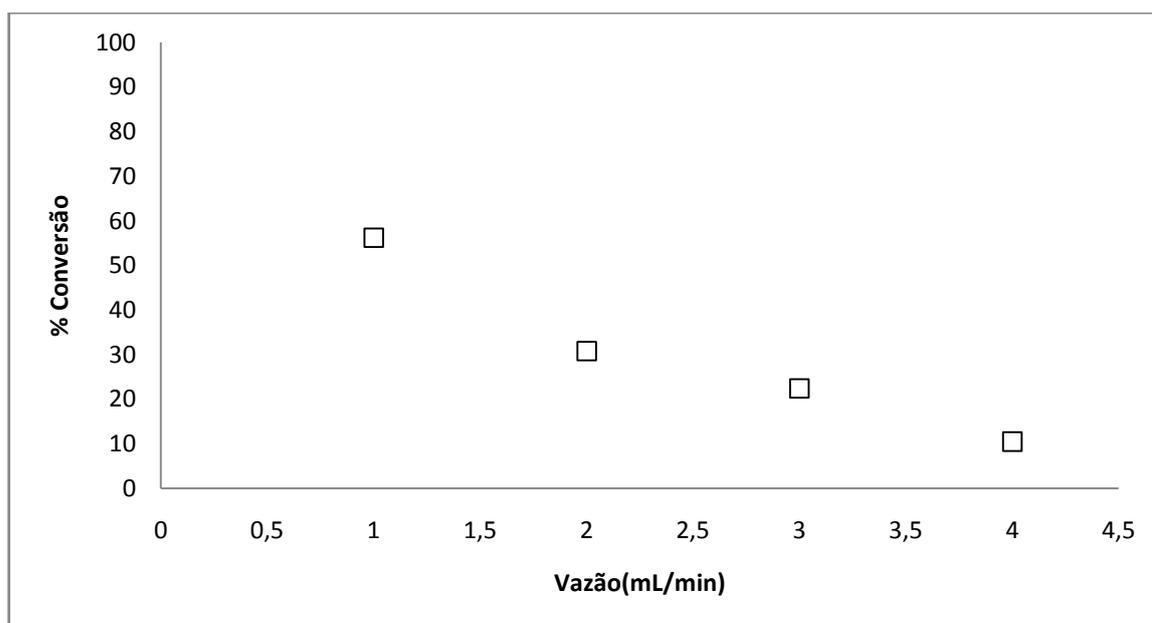


Figura 45: Efeito da Vazão no processo integrado sobre a conversão da reação de transesterificação étnica de óleo de palma em reator contínuo pressurizado pressão de 100 bar e temperatura de 300 °C.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

Uma das áreas mais ascendentes da engenharia de processos é o estudo de fontes alternativas de energia, visando um melhor aproveitamento dos recursos naturais. Os resultados do presente estudo permitiram concluir de forma geral que a tecnologia que emprega fluidos pressurizados é altamente promissora para a produção de biocombustíveis, pois permitiu uma base tecnológica para o desenvolvimento de um processo eficaz e compacto para extração de óleos vegetais acoplada diretamente à produção de biodiesel.

Na sequência são apresentadas as conclusões específicas que podem ser traçadas a partir de cada etapa desenvolvida neste trabalho.

5.1.1 Conclusões na etapa de extração em meio pressurizado

O propano subcrítico apresentou-se um melhor solvente que o etanol subcrítico para a extração de óleo de dendê. Maiores taxas de extração, com maior relação entre massa de óleo extraída por massa de solvente utilizado e condições de temperatura mais amenas para a extração com propano suportam esta conclusão. A mistura dos solventes é eficaz para a extração apresentando resultados intermediários aos solventes puros.

Dentre as variáveis do processo de extração, a vazão de solvente não se mostrou importante dentro da faixa experimental investigada. A pressão também não afetou significativamente a cinética da extração pelos solventes encontrados como líquidos pressurizados. A temperatura mostrou-se bastante relevante para a extração com álcool, provavelmente por melhorar as propriedades do óleo para a extração com o álcool. Para o propano a temperatura teve um efeito bem menos pronunciado, uma vez que a mistura óleo/propano era já miscível em toda a faixa de condições experimentais investigadas.

A densidade se comporta de maneira linear com o aumento da temperatura, todavia a densidade dos óleos extraídos com etanol é ligeiramente superior aos demais óleos de dendê avaliados. A viscosidade dos óleos extraídos mostrou-se similar em temperatura superiores a 40 °C. O perfil químico dos ácidos graxos dos óleos extraídos por distintos solventes e em distintas condições de processo mostraram-se bastante similares, evidenciando que as variáveis de processamento não alteram a concentração dos triglicerídeos nos óleos.

O modelo matemático de SOVOVÁ (1994) ajustou-se adequadamente aos dados experimentais para a descrição das cinéticas de extração em todas as condições que utilizaram propano, etanol e suas misturas como solvente.

5.1.2 Conclusões na etapa de produção de Ester em meio pressurizado

A temperatura apresentou-se como a variável chave no rendimento da reação de produção de biodiesel de óleo de palma empregando etanol supercrítico como solvente. Dentro da faixa experimental investigada, observou-se um contínuo incremento na quantidade de ésteres formada com a temperatura.

Outras variáveis do processamento tais como, razão molar óleo:álcool e pressão demonstraram apenas efeitos suaves sobre a conversão da reação. No tocante à pureza da matéria-prima (remoção de fosfolipídeos, óleos de outras origens/métodos de extração) os resultados obtidos no presente trabalho indicam que esta variável pouco afeta o rendimento da reação.

A vazão volumétrica da mistura reacional que está diretamente ligado ao tempo de residência desta mistura dentro do reator e apresentou um efeito pronunciado na conversão em ésteres.

5.1.3 Conclusões na etapa de integração de processos

A integração das unidades de extração de óleo de palma e produção de biodiesel foi realizada com sucesso empregando fluidos pressurizados, pois produziu resultados bastante similares àqueles obtidos na unidades operadas individualmente.

A partir dos resultados obtidos conclui-se que o sistema desenvolvido é uma tecnologia promissora, principalmente quando se considera a robustez e escala do processo desenvolvido.

5.2 Sugestões para trabalhos Futuros

Com base no desenvolvido no presente trabalho, pode-se citar as seguintes sugestões para investigações futuras.

- ✓ Propor um modelo de extração capaz de explicar fenômenos internos ao extrator;
- ✓ Integrar mais extratores ao processo, tornando o mesmo contínuo como um todo;
- ✓ Testar a tecnologia desenvolvida nas unidades integradas para distintas matérias primas;
- ✓ Instrumentar a unidade experimental visando um melhor monitoramento e controle da mesma;
- ✓ Inserir sensores para identificação em linha das conversões da reação de produção de biodiesel, a exemplo de sondas NIR (Infra vermelho próximo);
- ✓ Estudo fenomenológico e simulação do escoamento reacional em reator tubular contínuo para a produção de biodiesel.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- AIMARETTI N., MANUALE D.L., MAZZIERI V.M, VERA C.R., YORI J.C., **Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel**; *Energy & Fuels*, 23, pp. 1076–1080, 2008.
- 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 de Petróleo. www.anp.gov.br. Acessado em Abril de 2010.
- ARANDA, D.A. G. ; ZHAO, S. ; TOLLE, D. P. ; JOÃO, R. R.; SANTOS, R. T.; SOUZA, G. L.. **Catalytic process for the transesterification of vegetable oils and fats using basic solid catalyzers**. PI0504759-5. 2007
- BUNYAKIAT, K.S. MAKMEE, SAWANGKEAW R., NGAMPRESERTSITH S.; **Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils insupercritical methanol**; *Energy & Fuels*, 20, pp. 812–817, 2006.
- BUNYAKIAT, K.S. MAKMEE, SAWANGKEAW R., NGAMPRESERTSITH S.; **Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils insupercritical methanol**; *Energy & Fuels*, 20, pp. 812–817, 2006.
- CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. **Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent**. *Fuel*, 84, p. 347–351, 2005.
- CHOI C.-S., KIM J.-W., JEONG C.-J., KIM H., YOO K.-P.; **Transesterification kinetics of palm olein oil using supercritical methanol**; *Journal of Supercritical Fluids*, 58 2011, pp. 365–370, 2011.
- CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. **Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (15) 4378– 4399, 2011

- CLAUDIA M. TRENTIN, ANA P. LIMA, ISABELA P. ALKIMIM, CAMILA DA SILVA, FERNANDA DE CASTILHOS, MARCIO A. MAZUTTI, J. VLADIMIR OLIVEIRA, **Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor using carbon dioxide as co-solvent**, *Fuel Processing Technology*, Volume 92, Issue 5, May 2011, Pages 952-958, ISSN 0378-3820, 2011.
- COCERO , M. J.; GARCIA, J. **Mathematical model of supercritical extraction applied to oil seed extraction by CO₂+saturated alcohol-I. Desorption model**. *J. Supercritical Fluids*, v20, p.229-243,2001
- CONG T., ANITESCU G., TAVLARIDES L.L., **Supercritical transesterification of triolein as model compound for biodiesel synthesis: a kinetic study, in preparation 2012**.
- COSTA, R. E. **Inventário do Ciclo de Vida do Biodiesel obtido a partir do óleo de palma para as condições do Brasil e da Colômbia**. Dissertação (mestrado em Engenharia da Energia), Universidade Federal de Itajubá. 2007.
- D'ARCY-EVANS & HARRINGTON, K.J., C., "**Transesterification in situ of sunflower seed oil**", *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 24, no. 2, pp. 314-318, 1985.
- DEL VALLE, J. M.; DE LA FUENT, J. C.; CARDARELLI, D. A.; **Contributions to supercritical extraction of vegetable substrates in America Latina**, *J Food Eng.*, v67 p. 35-57, 2005
- DEMIRBAS, A. **Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions**, *Bioresourde Technology*, 99, p. 1125-1130, 2008.
- DI SERIO, B.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, M.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E., **Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, pp. 3009-3014, 2006.
- DI SERIO, M.; COZZOLINO, M.; GIORDANO, M.; **From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 46, No. 20, p. 6379-6384, 2007

- DOSSIN, T. F.; REYNIERS M. F.; BERGER, R. J.; MARIN, G. B. **Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production.** *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 67, p. 136–148, 2006.
- EHIMEN, E.A.; SUN, Z.F.; CARRINGTON, C.G. **Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids.** *Fuel*.; p. 1-8, 2009
- FAOSTAT. 2010. Production de produits alimentaires et agricoles. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/DesktopDefault.aspx?PageID=339&lang=es>>. Acesso em: 20 out. 2010.
- FARIDUL ISLAM, MUHAMMAD SHAHBAZ, ASHRAF U. AHMED, MD. MAHMUDUL ALAM, **Financial development and energy consumption nexus in Malaysia: A multivariate time series analysis,** *Economic Modelling*, Volume 30, Pages 435-441, ISSN 0264-9993, 2013.
- FERNANDES, NP., LAGISHETTY, CV., PANDA, VS., NAIK, SR.: **An experimental evaluation of the antidiabetic and antilipidemic properties of a standardized Momordica charantia fruit extract.** *BMC Complement Altern Med* 7(29). doi: 10.1186/1472-6882-7-29. 2007
- FREITAS, L. S. ; JACQUES, R ; RICHTER, M ; SILVA, A ; CARAMAO, E . **Pressurized liquid extraction of vitamin E from Brazilian grape seed oil.** *Journal of Chromatography*, v. 1200, p. 80-83, 2008.
- GASPAR, F.; LU, T.; SANTOS, B.; AL-DURIN, B. **Modeling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide,** *Journal of Supercritical Fluids*, v. 25, p. 247-260, 2003.
- GERPEN, JON VAN. Biodiesel processing and production. *Fuel Process Tech*, 86, 1097-1107, 2005.
- GONÇALVES, C. B; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A.,**Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15K.** *J. Chem. Eng. Data*, 47, 416-420, 2002.
- GONÇALVES, C. B; MEIRELLES, A. J. A. **Liquid-liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2 K.** *Fluid Phase Equilibria*. ,2004.

- H. SOVOVÁ, **Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation**, *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 33, Issue 1, Pages 35-52, ISSN 0896-8446, 2005.
- HAMDAN, S.; DAOOD, H. G.; TOTH-MARKUS, M.; ILLÉS, V. **Extraction of cardamom oil by supercritical carbon dioxide and sub-critical propane**. *Journal of Supercritical Fluids*.v. 44, p. 25-30, 2008.
- HARRINGTON, K.J.; D'ARCY EVANS, C.A **comparasion of conventional and in situ methods of transesterification of seed oil fron series of sunflower cultivars**. *Journal Americanoil chemical Society*, v. 62, 1009-1013, 1985.
- HARRISON LIK NANG LAU, YUEN MAY CHOO, AH NGAN MA, CHENG HOCK CHUAH, **Selective extraction of palm carotene and vitamin E from fresh palm-pressed mesocarp fiber (*Elaeis guineensis*) using supercritical CO₂**, *Journal of Food Engineering*, Volume 84, Issue 2, Pages 289-296, 2008.
- HAWASH S., KAMAL N., ZAHER F., KENAWI O., DIWANI G.; **Biodiesel fuel from *Jatropha* oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification**; *Fuel*, 88, pp. 579–582, 2009.
- HE H., WANG T., S. Zhu;**Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process**, *Fuel*, 86, pp. 442–447, 2007.
- HEGEL P., MABE G., PEREDA S., BRIGNOLE E.A; **Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol**; *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, pp. 6360–6365, 2007.
- HENGWEN HAN, WEILIANG CAO, JINGCHANG ZHANG, **Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent**, *Process Biochemistry*, Volume 40, Issue 9, Pages 3148-3151, 2005.
- I.S.M. ZAIDUL, N.A. NIK NORULAINI, A.K. MOHD OMAR, R.L. SMITH JR., **Supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) extraction of palm kernel oil from palm kernel**, *Journal of Food Engineering*, Volume 79, Issue 3, Pages 1007-1014, ISSN 0260-8774, 2007.

- IJIMA W., KOBAYASHI Y., TAKEKURA K., Taniwaki K., **The non-glycerol process of biodiesel fuel treated insupercritical methanol**, *ASAE/CSAE Annual International Meeting, Ottawa, Ontario, Canada, August 1–4, Paper no. 046073, , 2004.*
- JIAN-JHONG JIANG, CHUNG-SUNG TAN, **Biodiesel production from coconut oil in supercritical methanol in the presence of cosolvent**, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 43, Issue 1, Pages 102-107, 2012
- JIBRAIL KANSEDO, KEAT TEONG LEE, **Non-catalytic hydrolysis of sea mango (Cerbera odollam) oil and various non-edible oils to improve their solubility in alcohol for biodiesel production**, *Chemical Engineering Journal*, Volume 237, Pages 1-7, ISSN 1385-8947, 2014.
- JÜRGEN BREITENBACH, CHAO BAI, SOL M. RIVERA, RAMON CANELA, TERESA CAPELL, PAUL CHRISTOU, CHANGFU ZHU, GERHARD SANDMANN, **A novel carotenoid, 4-keto- α -carotene, as an unexpected by-product during genetic engineering of carotenogenesis in rice callus**, *Phytochemistry*, Volume 98, Pages 85-91, ISSN 0031-9422, 2014.
- KATEŘINA HEJTMÁNKOVÁ, ZORA KOTÍKOVÁ, KAREL HAMOUZ, VLADIMÍR PIVEC, JOSEF VACEK, JAROMÍR LACHMAN, **Influence of flesh colour, year and growing area on carotenoid and anthocyanin content in potato tubers**, *Journal of Food Composition and Analysis*, Volume 32, Issue 1, Pages 20-27, ISSN 0889-1575, 2013.
- KNOTHE, G., **“Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of a fatty acid alkyl esters”**, *Fuel Process Technol.*, 86, pp. 1059-1070, 2005
- KUSDIANA, D.; SAKA, S. **Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment**. *Bioresource Technology*, v. 91, p. 289-295, 2004.
- LIM S., HOONG S-S., TEONG L-K., BHATIA S.; **Supercritical fluid reactive extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with methanol: a novel biodiesel production method;** *Bioresource Technology*, 101, pp. 7169–7172, 2010.
- LIN C-Y., FAN C-L.; **Fuel properties of biodiesel produced from *Camellia oleifera* Abel oil throughsupercritical–methanol transesterification;** *Fuel*, 90 , pp. 2240–2244, 2011.

- LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR., J. G.; Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts . *Applied Catalysis A: General*. 331, p. 138–148, 2007.
- M. LANZA, P.M. NDIAYE, F.W. TAVARES, D. OLIVEIRA, C. DARIVA, J.V. OLIVEIRA, **Phase behavior of castor oil in compressed propane and n-butane**, *The Journal of Supercritical Fluids*, 34 215–221, 2005.
- MA, F., HANNA, M. **Biodiesel production : a review**, *Bioresour. Technology*, v.70, pp.1-15, 1999.
- MADRAS, G., KOLLURU, C., KUMAR, R. Synthesis of Biodiesel in supercritical fluids, *Fuel*, 83, p. 2029-2033, 2004.
- Mahesh N. Varma, Parag A. Deshpande, Giridhar Madras**, Synthesis of biodiesel in supercritical alcohols and supercritical carbon dioxide, *Fuel*, Volume 89, Issue 7, Pages 1641-1646, ISSN 0016-2361, 2010.
- MAMURO, I.A.; CHENB, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SUREKHA, S. **Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase**. *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, v. 16, p. 53-58, 2001.
- MÁRCIA MANTOVANI PEDERSSETTI, FERNANDO PALÚ, EDSON ANTONIO DA SILVA, JURANDIR HILLMANN ROHLING, LÚCIO CARDOZO-FILHO, CLÁUDIO DARIVA, **Extraction of canola seed (Brassica napus) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide**, *Journal of Food Engineering*, Volume 102, Issue 2, Pages 189-196, ISSN 0260-8774, 2011.
- MARINÊS P. CORSO, MÁRCIA R. FAGUNDES-KLEN, EDSON A. SILVA, LÚCIO CARDOZO FILHO, JUCIARA N. SANTOS, LISIANE S. FREITAS, CLÁUDIO DARIVA, **Extraction of sesame seed (Sesamun indicum L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide**, *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 52, Issue 1, Pages 56-61, ISSN 0896-8446, 2010.
- MARULANDA V.F., G. ANITESCU, TAVLARIDES L.L.; **Biodiesel fuels through a continuous flow process of chicken fat supercritical transesterification**; *Energy & Fuels*, 24, pp. 253–260, 2010.

- MAUL, A. A., **Fluidos Supercríticos – Situação Atual e Futuro da Extração Supercrítica**, *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, Ano II, No. 11. Pp.42-46, 2000.
- MUKHOPADHYAY, M., **Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide**, CRC Press, USA, 2000.
- NIMET, GRAZIANE ; DA SILVA, EDSON ANTONIO ; PALÚ, FERNANDO ; DARIVA, CLÁUDIO ; FREITAS, LISIANE DOS SANTOS ; NETO, ANTONIO MEDINA ; L. CARDOZO-FILHO . **Extraction of sunflower (*Heliantus annuus* L.) oil with supercritical CO₂ and subcritical propane: Experimental and modeling**. *Chemical Engineering Journal* (1996), p. 262-268, 2011.
- OIL WORLD ANNUAL, 2009
- OLIVARES-CARRILLO P., QUESADA-MEDINA J.; **Synthesis of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a one-step catalyst-free process in batch reactor** ; *Journal of Supercritical Fluids*, 58, pp. 378–384, 2011.
- P. HEGEL, G. MABE, S. PEREDA, M.S. ZABALOY, E.A. BRIGNOLE, **Phase equilibria of near critical CO₂ + propane mixtures with fixed oils in the LV, LL and LLV region**, *Journal of Supercritical Fluids*, 37, 316–322, 2006.
- P.M. NDIAYE, E. FRANCESCHI, D. OLIVEIRA, C. DARIVA, F.W. TAVARES, J.W. OLIVEIRA, **Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures**, *Journal Supercritical Fluids*, 37, 29–37, 2006.
- PATIL P.D., GUDE V.G., DENG S.; **Transesterification of camelina sativa oil using supercritical and subcritical methanol with cosolvents**; *Energy & Fuels*, 24 (2010), pp. 746–751, 2010.
- PRONYK, C. AND G. MAZZA;. **Design and scale-up of pressurized fluid extractors for food and bioproducts**. *Journal of Food Engineering*. Article in Press, Corrected Proof . doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.06.002
- RATHORE V., MADRAS G., **Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide**; *Fuel*, 86, pp. 2650–2659, 2007.

RUENGWIT SAWANGKEAW, KUNCHANA BUNYAKIAT, SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, **Continuous production of biodiesel with supercritical methanol: Optimization of a scale-up plug flow reactor by response surface methodology**, *Fuel Processing Technology*, Volume 92, Issue 12, Pages 2285-2292, ISSN 0378-3820, 2011.

RUENGWIT SAWANGKEAW, KUNCHANA BUNYAKIAT, SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, **Continuous production of biodiesel with supercritical methanol: Optimization of a scale-up plug flow reactor by response surface methodology**, *Fuel Processing Technology*, Volume 92, Issue 12, December 2011, Pages 2285-2292, ISSN 0378-3820, 2011.

S. SILER-MARINKOVIC, A. TOMASEVIC, *Fuel*, 12 (77) (1998) 1389.

SAKA S., KUSDIANA D.; **Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol**; *Fuel*, 80 (2001), pp. 225–231.

SANTOS W. L.; **Produção não Catalítica de Biodiesel Etílico em Meio Supercrítico Contínuo Com e Sem Cossolvente**. Dissertação de mestrado, Programa de pós graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju-Sergipe, 2009

SANTOS, Anamélia M. **Análise do potencial do Biodiesel de Dendê para geração elétrica em sistemas isolados da Amazônia**. Dissertação (mestrado em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE/UFRJ. 2008.

SARUBBO, L.A.; OLIVEIRA, L.A.; PORTO, A. L.; LIMA-FILHO, J. L.; CAMPOS-TAKAI, G. M.;TAMBOURG, E. B.; **Performance of a perforated rotating disc contactor in the continous extraction of the protein using the PEG-cashew tree gum aqueous tow-fase system**. *Biochemical Engineering journal*, v16,p.221-227, 2003

SCHULTE W.B., **Biodiesel production from tall oil and chicken fat via supercritical methanol treatment**, Master thesis, University of Arkansas, 2007.

SHI, H.; BAO, Z. **Direct Preparation of Biodiesel from rapeseed Oil leached by Two-Phase Extraction**. *Bioresource Technology*, 2008.

- SILVA, C., WESCHENFELDER, T.A., ROVANI, S., CORAZZA, F.C., CORAZZA, M.L., DARIVA, C., OLIVEIRA, J.V. **Continuous production of fatty ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol.** *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 46, pp.5304-5309, 2007.
- SOARES, B.M.C., GAMARRA, F.M.C., PAVIANI, L.C., GONÇALVES, L.A.G. e CABRAL, F.A., “**Solubility of triacylglycerols in supercritical carbon dioxide**”, *J. Supercritical Fluids*, 43, pp.25-31,2007
- SONG E-S., LIM J-W., LEE H-S., LEE Y-W.; **Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol;** *Journal of Supercritical Fluids*, 44, pp. 356–363, 2008.
- SOVOVÁ, H., KUCERA, J., JEZ, J., R, **Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – II. Extraction of Grape oil,** *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, No. 3, pp. 415 – 420, 1994
- SRIVASTAVA, A., PRASAD, R. **Triglycerides-based diesel fuels.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, pp. 111-133, 2000.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R., **Transformação de Triglicérides em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica.** *Quimica Nova*, Vol. 30, No. 3, p. 667-676, 2007.
- SUPPES, G.J., DASARI, M.A., DOSKOCIL, E.J., MANKIDY, P.J., & GOFF, M.J.. **Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, Vol. 257, p.p. 213-223, ISSN: 0926-860X, 2004.
- T. SÁNCHEZ, H. CEBALLOS, D. DUFOUR, D. ORTIZ, N. MORANTE, F. CALLE, T. ZUM FELDE, M. DOMÍNGUEZ, F. DAVRIEUX, **Prediction of carotenoids, cyanide and dry matter contents in fresh cassava root using NIRS and Hunter color techniques,** *Food Chemistry*, Volume 151, Pages 444-451, ISSN 0308-8146, 2014.
- TÁBATA T. GARMUS, LOSIANE C. PAVIANI, CARMEN L. QUEIROGA, PEDRO M. MAGALHÃES, FERNANDO A. CABRAL, **Extraction of phenolic compounds from pitanga (*Eugenia uniflora* L.) leaves by sequential extraction in fixed bed extractor using supercritical CO₂, ethanol and water as solvents,** *The Journal of Supercritical Fluids*, Available online 1 December 2013, ISSN 0896-8446, 2013.

- 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**; *Journal of Supercritical Fluids*, 54, pp. 61–70, 2010.
- VAN KASTEREN, J.M.N, NISWORO, A.P. **A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification**. *Resources, Conservation and Recycling*. 50, 442-458, 2007.
- VARMA M.N, MADRAS G.; **Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids**; *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, pp. 1–6, 2007.
- VIANNA, F.C. **Análise de Ecoeficiência: Avaliação do Desempenho Econômico-Ambiental do Biodiesel e PetroDiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade de São Paulo, 2006.
- VICTOR F. MARULANDA, GEORGE ANITESCU, LAWRENCE L. TAVLARIDES, **Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks**, *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 54, Issue 1, Pages 53-60, ISSN 0896-8446, 2010.
- VIEITEZ I., PARDO M.J., SILVA C. da, BERTOLDI C., CASTILHOS F. de, J.V. Oliveira, M.A. Grompone, I. Jachmanian; **Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol**; *Journal of Supercritical Fluids*, 56, pp. 271–276, 2011.
- VIEITEZ I., SILVA C. da, BORGES G.R., CORAZZA F.C., OLIVEIRA J.V., GROMPONE M.A., JACHMANIAN I.; **Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol–water mixtures**; *Energy & Fuels*, 22, pp. 2805–2809, 2008.
- VILLELA, Alberto A. **O dendê como alternativa energética sustentável em áreas degradadas da Amazônia**. Dissertação (mestrado em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro–UFRJ. 2009
- WANG, C. W., ZHOU, J F., CHEN, W., WANG, W. G., WU, Y. X., ZHANG, J. F., CHI, R. A., YING, W. Y. **Effect of Weak Acids as a Catalyst on the Transesterification of soybean Oil in Supercritical Methanol**. *Energy & Fuels*, v. 22, pp. 3479-3483, 2008.

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

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

XIE W., PENG H., CHEN L., **Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst,** *Applied Catalysis A: General*, 300, 67-74, 2006.

YIN J.Z., XIAO M., SONG J.B.; **Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent;** *Energy Conversion and Management*, 49, pp. 908–912, 2008.