

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE DENDÊ E PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM
PROCESSO INTEGRADO A ALTA PRESSÃO: ESTUDO DO EFEITO
DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO**

Autor: Reginaldo Scariot Vidal

Orientadores: Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.

Prof. Elton Franceschi, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2016.

**EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE DENDÊ E PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM
PROCESSO INTEGRADO A ALTA PRESSÃO: ESTUDO DO EFEITO
DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO**

Reginaldo Scariot Vidal

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

Aprovada por:

Elton Franceschi, D.Sc.

Cláudio Dariva, D.Sc.

Gustavo Rodrigues Borges, D. Sc

Laiza Canielas Krause, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2016

Vidal, Reginaldo Scariot
V648e Extração de óleo de dendê e produção de biodiesel em processo integrado a alta pressão : estudo do efeito das variáveis de processo / Reginaldo Scariot Vidal ; orientação [de] Cláudio Dariva, Elton Franceschi.-- Aracaju, SE : UNIT. 2016.
73 p. : il. : 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)
– Universidade Tiradentes, 2016.
Inclui bibliografia.

1. Biocombustível. 2. Fluidos pressurizados. 3. Biodiesel.
4. Óleo de dendê. I. Franceschi, Elton. II. Dariva, Claudio. III. Universidade Tiradentes - UNIT. IV. Título.

CDU:658.5:662.756

Dedico este trabalho:

**Aos meus pais, que nessa caminhada sempre me incentivaram e,
deram força nos momentos em que precisei, mesmo distantes.**

Agradecimentos

A Deus, por ter guiado pelo melhor caminho estando presente em todos os momentos de nossas vidas, pela oportunidade de crescimento pessoal e profissional absorvidos nesse período.

Ao meu pai Itamar da Rosa Vidal, minha mãe Rejane Scariot Vidal e meus irmãos, Claiton e João Paulo Scariot Vidal, pelo zelo, afeto, carinho, apoio e conselho sempre que preciso.

A toda minha família que de uma forma ou de outra torceram por mim, em especial ao “nono” Laurindo Scariot e a “nona” Eleuse Scariot Rebeschini pessoas maravilhosas que admiro muito e pelos meus avós paternos in memória, sem eles nada disso teria se realizado.

Aos meus orientadores Claudio Dariva, por sempre ter as palavras certas nos momentos certos e Elton Franceschi, pela sua dedicação e empenho para com todos, que depositaram em mim essa confiança na realização do projeto.

Agradeço ao Anderson, Matheus e a Cecília, os quais foram muito importantes na realização do trabalho pela paciência e apoio que tiveram comigo, me passando seus conhecimentos.

Aos meus amigos e parceiros que me deram força e apoio quando mais precisei.

Aos meus colegas do laboratório e da turma do mestrado e de outros laboratórios, pelo apoio e pelas trocas de informações, que contribuíram de alguma forma, meus sinceros agradecimentos.

Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa e ao Núcleo de Apoio em Sistemas Coloidais, pela infraestrutura oferecida e realização do projeto em vigência.

A CAPES/Fapitec, pelo incentivo financeiro as pesquisas.

A Universidade Tiradentes e aos professores do Programa de Mestrado e Doutorado em Engenharia de Processos.

E, a todos aos que contribuíram de uma forma ou de outra para a elaboração e conclusão deste trabalho.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como requisito necessário para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE DENDÊ E PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM PROCESSO INTEGRADO A ALTA PRESSÃO: ESTUDO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

Reginaldo Scariot Vidal

O uso constante de combustíveis fósseis contribui para o aumento do impacto ambiental negativo e, diante disso, vêm-se criando novas formas de obtenção e produção de energia empregando recursos renováveis. Uma das alternativas de energias renováveis é a produção de biocombustíveis oriundos da biomassa e, dentre estes, o biodiesel é largamente empregado. Este estudo propõe o desenvolvimento de uma nova tecnologia na obtenção de biodiesel, fazendo com que o processo fique compacto, no qual ocorre a extração e transesterificação na ausência de catalisadores, empregando para tal tecnologia que emprega fluidos pressurizados supercríticos, gerando o mínimo de resíduos ao ambiente. A oleaginosa escolhida foi a palma africana ou dendeneiro, por apresentar um elevado rendimento em óleo quando comparada com outras oleaginosas, bem como pela sua elevada disponibilidade e adaptação na região nordeste do país. Os solventes utilizados na extração foram o etanol, o metanol e o propano. O extrato oriundo da extração composto do óleo vegetal diluído no solvente alcoólico foi alimentado diretamente num reator tubular para produção de biodiesel. Diversas variáveis do processo como temperatura, pressão, vazão e razão molar no processo integrado de extração e produção direta de biodiesel a alta pressão, bem como o tipo de álcool foram avaliados no processo. A unidade desenvolvida permite o estudo de mais de uma variável ao mesmo tempo, isso permite um estudo mais amplo do processo, identificando as melhores condições de temperatura, pressão, vazão, razão molar, solvente/reagente e bem como outro tipo de matéria prima. Os resultados mostraram que elevadas conversões são possíveis de serem obtidas no processo integrado desenvolvido, tornando o mesmo promissor para a produção de biodiesel.

Palavras-chave: biocombustível, fluidos pressurizados, biodiesel, óleo de dendê.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como requisito necessário para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

PALM OIL EXTRACTION AND BIODIESEL PRODUCTION IN AN INTEGRATED PROCESS AT HIGH PRESSURE: STUDY OF EFFECTS OF THE PROCESS VARIABLES

Reginaldo Scariot Vidal

The constant use of fossil fuels contributes to the increase in the negative environmental impacts and, in spite of this, new ways to obtain and produce energy employing renewable resources are being created. One of the renewable energy alternatives is the production of biofuels made from biomass which biodiesel is widely employed. This study proposes the development of a new technology to obtain biodiesel, shortening the process that happens the extraction and transesterification without catalysts using a technology that uses supercritical pressurized fluids, generating less residues to the environment. The oilseed chosen was the African palm or dendezeiro, for presenting a high oil yield when compared to others oilseeds, also because of its high availability and adaptation at the northeast part of the country. The solvents employed at the extraction were the ethanol, methanol and propane. The extract produced at the extraction, composed by the vegetal oil diluted in alcoholic solvent was fed directly in a tubular reactor to produce biodiesel. Many variables of the integrated process of extraction and production of biodiesel at high pressure as temperature, pressure, flow rate and molar ratio, as well as the type of alcohol used were studied in the process. The developed unit allows the study of many variables at the same time, which allow a wider study of the process. Identifying the best conditions of temperature, pressure, flow rate, molar ratio, solvent/reactant as well as other types of raw material. The results showed that high conversions are possible to be obtained at the integrated process developed, making it a promising technology to produce biodiesel.

Key words: biofuels, pressurized fluids, biodiesel, palm oil.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 DISPOSIÇÃO ENERGÉTICA.....	5
2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS	6
2.3 ÓLEOS VEGETAIS.....	7
2.3.2 <i>Dendê ou Palma Africana</i>	9
2.3.3 <i>Processos para Extração de Óleos Vegetais</i>	12
2.4 BIODIESEIS	13
2.4.1 <i>Esterificação</i>	15
2.4.2 <i>Transesterificação</i>	15
2.4.3 <i>Transesterificação Supercrítica</i>	15
2.5 PROCESSOS INTEGRADOS.....	20
2.6 ABORDAGEM GERAL	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	23
3.1. MATÉRIA PRIMA, PADRÕES E REAGENTES.....	23
3.1.1 <i>Condicionamento da Matéria Prima</i>	23
3.2 UNIDADES EXPERIMENTAIS	24
3.2.1 <i>Unidade de Extração com Fluidos Pressurizados</i>	24
3.2.2 <i>Unidade de Produção de Biodiesel</i>	25
3.3 UNIDADE INTEGRADA DE EXTRAÇÃO E PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	26
3.4 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS	29
3.4.1 <i>Preparo das amostras</i>	29
3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4.1 EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA	34
4.1.1 <i>Estudo Cinético de Extração</i>	34
4.2 ESTUDO DA RAZÃO MOLAR.....	40
4.3 PERFIL QUÍMICO DOS EXTRATOS	42
4.4 PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE PALMA	43
4.5 VALIDAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL	43
4.6 EFEITOS DA TEMPERATURA NA CONVERSÃO DE ÉSTERES	46
4.7 EFEITO DA RAZÃO MOLAR NA CONVERSÃO DE ÉSTERES	47
4.8 EFEITO DE VAZÃO NA CONVERSÃO DE ÉSTERES	48
4.9 EFEITO DE CO-SOLVENTE NA CONVERSÃO DE ÉSTERES.....	49
4.10 EFEITO DE DIFERENTES ÁLCOOIS NA CONVERSÃO DE ÉSTERES	51
5. CONCLUSÃO.....	53
5.1 TRABALHOS FUTUROS	53
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: CICLO DE PRODUÇÃO E CONSUMO DOS RECURSOS ENERGÉTICOS PRESENTES NA NATUREZA.	5
FIGURA 2: PRODUÇÃO DE OLEAGINOSAS DE ACORDO COM O CLIMA DE CADA REGIÃO DO TERRITÓRIO BRASILEIRO.	9
FIGURA 3: PLANTA DA PALMA AFRICANA (DENDEZEIRO), FRUTO E ÓLEO EXTRAÍDO A PARTIR DO FRUTO.	10
FIGURA 4: CUSTO (EM REAL) POR LITRO DE ÓLEO NO PERÍODO COMPREENDIDO ENTRE 2010 E 2013.	11
FIGURA 5: GRÁFICOS DE RENDIMENTO DA SÍNTESE DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES POR DIFERENTES MÉTODOS VARIANDO O TEOR DE ÁGUA E DE ÁCIDOS GRAXOS. ADAPTADA DE (KUSDIANA E SAKA, 2004A).	16
FIGURA 6: COMPORTAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM SISTEMA ÓLEO E ÁLCOOL, SOB CONDIÇÕES DE TEMPERATURA 26 A 400°C E PRESSÕES DE 30 MPA (ANITESCU E THOMAS, 2012).	17
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PELO PROCESSO SUPERCRÍTICO (RREFERENCIAA).	19
FIGURA 8: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO UTILIZADO PARA DEMONSTRAR A UNIDADE INTEGRADA DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA E DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MEIO SUPERCRÍTICO.	26
FIGURA 9: FOTO ILUSTRATIVA DO ACOPLAMENTO DAS UNIDADES DE EXTRAÇÃO E PRODUÇÃO DE BIODIESEL.	27
FIGURA 10: A- BOMBA DE SERINGA, B- BOMBAS DE DESLOCAMENTO POSITIVO B1 E B2.	28
FIGURA 11: A – UNIDADE DE EXTRAÇÃO COM BANHO TERMOSTÁTICO, BOMBAS DE FLUXO POSITIVO E EXTRATOR. B - EXTRATOR ENCAMISADO E VÁLVULA MICROMÉTRICA.	28
FIGURA 12: SISTEMA DE TRANSESTERIFICAÇÃO. 1- FORNO, 2- REATOR TUBULAR, 3 – TROCADOR DE CALOR, 4 – TRANSDUTOR DE PRESSÃO, 5 – VÁLVULA REGULADORA DE PRESSÃO, 6 – FRASCO COLETOR.	29
FIGURA 13: COMPARAÇÃO DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA PALMA, COM *JESUS ET AL., 2013 NA T= 40 E 60 °C E P= 15 MPA.	36
FIGURA 14: CURVA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA COM SOLVENTE ETANOL, NA PRESSÃO DE 15 MPA E TEMPERATURA DE 40 E 60 °C RESPECTIVAMENTE E VAZÃO DE 1 E 3 ML.MIN ¹	38
FIGURA 15: CURVA CINÉTICA DAS EXTRAÇÕES DE ÓLEO DE PALMA UTILIZANDO ETANOL E METANOL COMO SOLVENTES NA PRESSÃO DE 15 MPA, VAZÃO DE 1ML.MIN ¹ E TEMPERATURAS DE 40 E 60°C.	40
FIGURA 16: COMPORTAMENTO DA MASSA MOLAR NO DECORRER DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA, NA PRESSÃO DE 15 MPA, TEMPERATURA DE 40 E 60°C E VAZÃO DE 1 ML.MIN. ¹ DE ETANOL.	41
FIGURA 17: REPRODUTIBILIDADE DA UNIDADE REACIONAL NA CONVERSÃO EM ÉSTER, COM LITERATURA (JESUS, 2014).	44

<i>FIGURA 18: GRÁFICO DO RENDIMENTO DE ÉSTERES EM FUNÇÃO DE DIFERENTES TEMPERATURAS NAS RAZÕES MOLARES DE 1:25 E 1:66 DE ÓLEO:ÁLCOOL</i>	<i>46</i>
<i>FIGURA 19: GRÁFICO DA CONVERSÃO DE ÉSTERES EM FUNÇÃO DA RAZÃO MOLAR NAS TEMPERATURAS DE 300 E 325 °C.....</i>	<i>47</i>
<i>FIGURA 20: GRÁFICO DE CONVERSÃO DE ÉSTERES EM DIFERENTES VAZÕES NA TEMPERATURA DE 300 E 325 °C.....</i>	<i>49</i>
<i>FIGURA 21: GRÁFICO DE CONVERSÃO DE ÉSTERES EM DIFERENTES VAZÕES DE CO-SOLVENTE PROPANO NA TEMPERATURA DE 275, 300 E 325 °C.....</i>	<i>50</i>
<i>FIGURA 22: GRÁFICO DE CONVERSÃO DE ÉSTERES COM DIFERENTES SOLVENTES.....</i>	<i>51</i>

LISTA DE TABELAS

<i>TABELA 1: ÓLEOS USADOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SUA COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS.</i>	8
<i>TABELA 2: PRODUÇÃO MUNDIAL DE ÓLEOS.</i>	11
<i>TABELA 3: TRABALHOS RECENTES UTILIZANDO PALMA COMO MATÉRIA PRIMA PARA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEOS.</i>	13
<i>TABELA 4: CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS TIPOS DE ÓLEOS E DO ÓLEO DIESEL.</i>	14
<i>TABELA 5: TRABALHOS RECENTES DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO SUPERCRÍTICA.</i>	19
<i>TABELA 6: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE EXTRAÇÃO DA PALMA NA PRESSÃO DE 15 MPA.</i>	31
<i>TABELA 7: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE TRABALHO NA UNIDADE DE PROCESSO INTEGRADO NA PRESSÃO CONSTANTE DE 15 MPA.</i>	33
<i>TABELA 8: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA COM OS RENDIMENTOS OBTIDOS A PRESSÃO DE 15 MPA.</i>	35
<i>TABELA 9: RENDIMENTO EM ÓLEO DAS EXTRAÇÕES REALIZADAS COM SOLVENTE ETANOL, PRESSÃO DE 15 MPA, VAZÃO DE 1 ML.MIN.⁻¹ E NAS TEMPERATURAS DE 40 E 60 °C.</i>	37
<i>TABELA 10: RAZÃO MOLAR DO ETANOL E DO METANOL EM DIFERENTES VAZÕES, NAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO ESTUDADAS.</i>	42
<i>TABELA 11: REPRODUTIBILIDADE DA UNIDADE REACIONAL NA CONVERSÃO EM ÉSTER (%).</i>	43
<i>TABELA 12: CONDIÇÃO EXPERIMENTAIS DE TRABALHO NA UNIDADE DE PROCESSO INTEGRADO, USANDO O PROPANO COMO CO-SOLVENTE.</i>	45

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

O crescente consumo de combustíveis fósseis, motivado pela acessibilidade aos bens de consumos, vem sendo bastante debatido nos últimos tempos em virtude de se tratar de fontes energéticas não renováveis e ambientalmente impactantes (He *et al.*, 2007; Cong *et al.*, 2012; Colombo *et al.*, 2015; Nan *et al.*, 2015).

O produto da queima desses combustíveis gera emissão de gases poluentes, tais como monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂), além de particulados de enxofre (SO_x). A ONU (Organização das Nações Unidas) vem usando políticas cada vez mais duras visando conter a emissão desses gases causadores do efeito estufa. A política de descarbonização empregada pela ONU na economia global foi discutida em Paris (Janeiro 2015), onde o cunho principal foi alcançar a neutralidade climática, com emissões líquidas equivalentes a zero até meados deste século (Satar *et al.*, 2015).

Neste cenário, é crescente a investigação sobre fontes alternativas de energias, pois o aumento da demanda energética e a necessidade de reduzir gradualmente o consumo de combustíveis fósseis incentivam a busca por novas tecnologias no setor. (Silva e Oliveira, 2014). Estudos apontam que a utilização de biocombustíveis para fins energéticos tem participação cada vez mais importante na matriz energética mundial, com estimativa de até 2050 dobrar o uso disponível (Jesus, 2014; Oil World, 2009).

O Brasil já possui uma experiência positiva quanto ao uso de fontes alternativas a exemplo do etanol através do programa pró-álcool. Esse programa teve como objetivo a substituição em larga escala dos derivados de petróleo pelo álcool anidro, oriundo de fontes renováveis de energia (Embrapa).

No quadro atual os óleos vegetais são apresentados como uma possibilidade para a substituição parcial ou total do petrodiesel (diesel oriundo de fontes fósseis) em motores de ignição por compressão. No entanto, o uso direto de óleos vegetais acarreta em danos nos motores, devido ao fato dos óleos vegetais apresentarem radicais de ácidos carboxílicos na sua composição. Quando são submetidos a altas temperaturas, tais compostos obstruem os dutos de circulação de lubrificantes em função de tais moléculas gerarem muitos resíduos sólidos nestas condições, o que compromete seriamente o adequado funcionamento dos motores. A melhor maneira de utilização desse óleo é passar por um pré-tratamento de modo

a obter características desejáveis para o funcionamento dos motores de combustão, que é a transformação do óleo em biodiesel.

Em virtude do amplo uso dos biocombustíveis, também se faz necessária à busca por matérias-primas que venham a suprir essa demanda. Grande parte do biodiesel hoje produzido no Brasil tem como matéria-prima a soja (Milazzo *et al.*, 2013). Porém a palma se apresenta como uma das culturas que mais se adapta a região norte e nordeste brasileiro, além de se destacar entre as oleaginosas com o maior rendimento de óleo por ano, tornando-se uma cultura de interesse para a produção de biodiesel. Em função da elevada produtividade em óleo desta oleaginosa, o dendê foi selecionado como matéria prima deste trabalho.

Dentre os processos para a produção de biodiesel, o mais comum é a reação de transesterificação empregando catalisadores homogêneos com caráter básico. A transesterificação, consiste na reação entre um álcool, geralmente de cadeia curta, e um triglicerídeo que pode ser oriundo de matriz vegetal ou animal. Embora seja simples, rápida e com altos rendimentos, apresenta vários inconvenientes, tais como custos com catalisador, saponificação de ácidos graxos livres e dificuldade de purificação /separação dos produtos da reação, o que implica em altos custos de produção e energia. Os produtos obtidos a partir desta reação são os ésteres dos ácidos graxos (biodiesel) e o glicerol (Macleod *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2009; Lukic *et al.*, 2009; Macario *et al.*, 2010).

Concomitantemente 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). Tal rota 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).

Uma alternativa que visa a purificação desse óleo antes de passar pelo processo de transesterificação é a tecnologia que emprega fluidos pressurizados sub ou supercríticos na extração de óleos vegetais. Esta permite o isolamento seletivo de classes de compostos, evitando a necessidade de etapas adicionais de purificação dos extratos. Adicionalmente é possível obter elevados rendimentos em curtos tempos de extração (Prakash e Priya, 2015).

Dentre os diversos solventes que podem ser empregados em meio pressurizado, estudos mostram que o propano em condições subcríticas tem sido utilizado para extração de

óleos de origem vegetal com sucesso, por ser um melhor solvente quando comparado com o dióxido de carbono, além de ser totalmente miscível ao óleo quando pressurizado (Mantovani *et al.*, 2011).

O uso do etanol como solvente para a extração de óleos vegetais vem sendo também investigado na literatura. Apesar de o mesmo não ser um solvente com muita afinidade com os óleos vegetais em comparação ao n-hexano e outros hidrocarbonetos, o etanol pode propiciar uma melhor separação de compostos minoritários com elevado interesse comercial presente no óleo (ex. carotenóides), além de ser renovável, economicamente viável e socialmente aceito (Gonçalves *et al.*, 2002; Gonçalves *et al.*, 2004, Jesus *et al.*, 2013).

Os álcoois são bem aceitos como reagentes no processo de transesterificação supercrítica, onde há uma reação não catalítica em que os triglicerídeos praticamente apolares podem ser adequadamente solvatados em álcoois de cadeia curta no estado supercrítico e com o aumento da temperatura a conversão de ésteres aumenta proporcionalmente. 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; Kusdiana e Saka 2004; (Sakdasri *et al.*, 2015).

Tais processos apresentam como resultado um alto rendimento em ésteres em baixos tempos de reação associados à isenção de catalisadores e solventes orgânicos líquidos tradicionais, uma vez que o próprio álcool atua como reagente e solvente do meio, proporcionando uma maior facilidade na etapa de separação e purificação dos ésteres produzidos (Demirbas, 2009; Cheng *et al.*, 2015).

A transesterificação *in situ* compreende um novo método de produção de biodiesel utilizando oleaginosas como fonte de triglicerídeos. Nesta técnica, no lugar de realizar etapas de extração e conversão dos lipídeos separadamente, os processos ocorrem simultaneamente, reduzindo o tempo do processo como um todo e minimizando a geração de sub-produtos e efluentes (Kartika *et al.*, 2013). A alcoólise direta do óleo na biomassa em modo sub crítico comparada à rota convencional vem sendo apresentada com bons valores de rendimento em biodiesel (Jesus, 2014; Patil *et al.*, 2013).

O processo integrado de extração e produção de biodiesel apresenta-se de uma maneira diferenciada da transesterificação *in situ*. Na transesterificação *in situ* a matéria prima necessita passar por um pré-tratamento, enquanto que no processo integrado, a etapa de extração propicia uma melhor separação dos extratos para a aplicação comercial de acordo com o solvente proposto, visto que o óleo extraído é diretamente alimentado no reator de transesterificação não necessitando de nenhum tipo de tratamento da matéria prima.

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem os seguintes objetivos:

Objetivo Geral

A presente dissertação tem por objetivo geral o desenvolvimento de um processo integrado de extração de óleos vegetais e produção de biodiesel, ou seja, a extração de óleo com a transesterificação em uma mesma unidade experimental. Investigação das variáveis do processo na conversão de ésteres. Para tal será empregada a tecnologia que utiliza fluídos pressurizados como solventes.

Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho podem ser encarados como metas traçadas para o alcance do objetivo geral:

- a) Adaptar uma unidade experimental para integradamente realizar a extração de óleos vegetais e produção de biodiesel, usando como solventes/reagentes etanol ou metanol pressurizados.
- b) Avaliar a cinética e rendimento das extrações utilizando os solventes etanol e metanol.
- c) Avaliar efeitos de variáveis do processo na unidade integrada para extração do óleo de palma e produção de biodiesel em meio contínuo pressurizado. Nominalmente, buscase avaliar os efeitos da temperatura, pressão, vazão de solvente, razão molar óleo:álcool e tio de solvente na conversão de ésteres.
- d) Inserção de gás propano ao extrator visando agir como co-solvente na etapa de extração. Além de vantagens cinéticas na extração busca-se um controle mais adequado da quantidade de álcool a ser inserida ao sistema.
- e) Caracterização do biodiesel produzido, através da técnica de cromatografia em fase gasosa.

A revisão da literatura acerca do tema da presente dissertação é apresentada no capítulo II, onde são evidenciados os aspectos a respeito da utilização dos óleos vegetais como biocombustíveis e a utilização da palma em específico como fonte de triglicerídeos para a reação de transesterificação com fluido supercrítico.

No capítulo III segue o desenvolvimento experimental com os materiais/metodologias empregados na realização deste estudo. No capítulo IV estão dispostos os resultados das atividades desenvolvidas no decorrer do trabalho e o Capítulo V apresenta as conclusões obtidas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo fez-se um breve histórico dos biocombustíveis no Brasil e rotas de produção do biodiesel, com intento de embasar teoricamente o presente trabalho, agregado ao fato da necessidade de posicionar o mesmo em relação aos demais registrados na literatura.

2.1 Disposição Energética

O processo de desenvolvimento humano (no decorrer da sua existência) está relacionado diretamente com a evolução do domínio e exploração das fontes de energia disponíveis na natureza.

Na Figura 1 apresenta um ciclo de consumo/produção dos recursos energéticos, o qual demonstra como ocorre a produção, transformação, distribuição e consumo desses recursos energéticos provindo de combustíveis fósseis, a produção desse combustível leva um tempo considerável sendo que o consumo é maior do que a produção tendo suas reservas finitas.

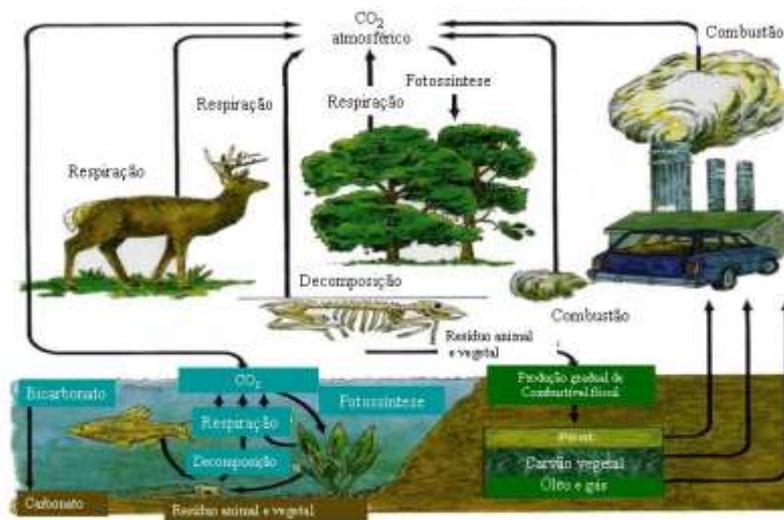


Figura 1: Ciclo de produção e consumo dos recursos energéticos presentes na natureza.

Em meio das diversas tecnologias de conversão de uma forma de energia em outra, os motores de combustão interna vêm desempenhando um papel chave no processo de desenvolvimento, no qual, a humanidade vem passando nesse último século. No entanto, a indústria petrolífera apresenta características técnicas e econômicas que a reveste de uma importância ímpar em toda a cadeia produtiva, quer pelos ganhos de produtividade que ela

proporciona, quer por seus impactos sobre a dinâmica de funcionamento da sociedade ou por seus efeitos sobre o ambiente natural (Demirbas, 2008).

O cenário mundial atual é marcado pela extrema dependência da produção e uso de energia de origem fóssil, e de empreendimentos ligados à cadeia energética que imputam elevados impactos ao ambiente natural. Isso tem levado a sociedade industrial a redescobrir os fluxos energéticos com base nos recursos naturais renováveis e nos processos de produção em escalas harmonizadas com a vida humana e capacidade de suporte dos ecossistemas. Tais fluxos, associados a novos desenvolvimentos tecnológicos, podem viabilizar o incremento da oferta de energia deslocando a dependência mundial de combustíveis fósseis. Em função disso, as novas tecnologias renováveis, tais como os biocombustíveis se faz necessário registrar os avanços tecnológicos obtidos (Asnida, 2011).

2.2 *Biocombustíveis*

Os combustíveis renováveis têm como origem os recursos naturais e a biomassa, ou seja, conjunto de produtos e resíduos oriundos da agricultura e da natureza. A grande vantagem dos combustíveis alternativos em relação aos fósseis é a questão ambiental, uma vez que os mesmos poluem menos, trazendo menos danos ao meio ambiente (He *et al.*, 2007; Cong *et al.*, 2012; Doná *et al.*, 2013). Todavia faz-se cada vez mais necessárias políticas sociais, para que tais produtos não venham a competir com produto de gênero alimentício.

O processo primogênito dos combustíveis alternativos foi apresentado em meados do século XIX, onde Rudolf Diesel mostrou pela primeira vez o motor à ignição por compressão num evento realizado em Paris. O mesmo usou o óleo de amendoim como matéria prima, onde aquele seria o primeiro indício de “produção de biodiesel” (Wang *et al.*, 2012). O custo de produção de biodiesel usando óleos vegetais era muito alto comparando com o diesel oriundo do petróleo. Nesse tempo não se tinha preocupação com as reservas de combustíveis fósseis com isso não deu-se muita importância para a utilização do óleo de amendoim como biocombustível (Demirbas, 2008).

Os conflitos econômicos que abalaram o mundo, em meados da década de 30, fez com que se retomassem as pesquisas dos combustíveis a base de óleos vegetais. Dentre várias pesquisas destaca-se a transesterificação de ácidos graxos usando álcool como reagente (etanol e metanol), cuja patente foi requerida por Charles George Chavanne, em 1937. Patente essa que tinha por objetivo a conversão de ácidos graxos de cadeia longa, em éster alcoólico. Em 1980 é feito o depósito da 1ª patente de biodiesel no Brasil (PI 8007957), pelo Dr.

Expedito Parente. Em 1988 a Áustria e a França dão início da produção de biodiesel, sendo este o primeiro registro do uso da palavra “biodiesel” na literatura.

Os estudos de combustíveis alternativos iniciaram no Brasil na década de 70, com a vinda do Pro-álcool (Programa Brasileiro para a o uso do etanol proveniente da cana). Esse programa consistiu na substituição em larga escala dos derivados de petróleo. Foi desenvolvido para evitar o aumento da dependência externa de divisas quando dos choques de preço de petróleo. De 1975 a 2000, foram produzidos cerca de 5,6 milhões de veículos a álcool hidratado. Acrescido a isso, o Programa substituiu por uma fração de álcool anidro (entre 1,1 a 25%) um volume de gasolina pura consumida por uma frota superior a 10 milhões de veículos a gasolina (DEMIRBAS, 2009).

Na crise petrolífera da década de 70, os estados se viram obrigados a diversificar as matrizes energéticas, o que criou a possibilidades para a implantação de novos programas a respeito do uso do biodiesel. Mundialmente passou-se a adotar a nomenclatura apropriada com intento de identificar a concentração do biodiesel na mistura com o diesel. Essa nomenclatura consistia na sigla “B” seguido em seguida do valor do percentual de concentração. Como exemplo pode-se citar o B2, B5, B20 e B100 onde suas concentrações correspondem a 2, 5, 20 e 100 % de biodiesel no diesel respectivamente.

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 combustível 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 (ANP, 2010).

2.3 Óleos Vegetais

Os óleos ou gorduras são conhecidos como triglicerídeos, ou seja, tri ésteres formados a partir de três moléculas de ácido graxos superiores e uma molécula do propanotriol (glicerina). As oleaginosas são grandes fontes de triglicerídeos disponíveis para a produção de biodiesel, entre elas, a soja, girassol, canola, palma, milho, que são bem conhecidos e vem sendo explorados maciçamente pela literatura (Silva *et al.*, 2007).

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que diferem pelo número de carbonos, assim como pela presença e número de insaturações (ligações duplas entre átomos de

carbono) em sua cadeia hidrofóbica, ou ainda pela presença de grupos funcionais na sua cadeia carbônica. A distinção das ligações dos óleos e gorduras está diretamente ligada as suas propriedades físico químicas, que em temperaturas ambiente fazem com que esses óleos ou gorduras fiquem em estado sólido. A Tabela 1 apresenta a composição típica de alguns óleos e gorduras em termos de ácidos graxos.

Tabela 1: Óleos usados na produção de biodiesel e sua composição de ácidos graxos.

Ácido graxo	Óleo Vegetal									
	Soja	Milho	Algodão	Uva	Oliva	Amendoim	Palma	Cacau	Girassol	
C12:0 Láurico	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C14:0 Mirístico	0,2	0,2	0,8	-	-	-	0,9	0,1	0,1	
C16:0 Palmítico	11,0	13,0	27,3	7,0	10,2	12,5	43,7	0,1	5,5	
C16:1 Palmitoléico	0,2	-	0,8	0,1	0,7	-	0,1	0,3	0,1	
C17:0 Heptadecanóico	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	
C18:0 Estearico	4,2	2,5	2,0	3,0	2,5	2,5	4,5	44,6	4,7	
C18:1 Oléico	21,8	30,5	18,3	22,1	78,1	37,9	39,8	48,1	19,5	
C18:2 Linoléico	53,3	52,1	50,5	67,2	7,1	41,3	10,5	4,9	68,5	
C18:3 Linolênico	7,5	1,0	-	0,5	0,6	0,3	0,3	0,1	0,1	
C20:0 Araquídico	0,3	0,5	0,3	0,1	0,5	0,5	0,2	1,5	0,3	
C20:1 Gadolênico	0,2	0,2	-	-	0,3	0,7	-	0,1	0,1	
C22:0 Behênico	0,5	-	-	-	-	2,5	-	0,1	0,9	
C22:1 Erúcido	0,3	-	-	-	-	1,0	-	-	-	
C24:0 Lignocérico	0,4	-	-	-	-	0,8	-	-	0,2	

Fonte: Adaptado de (Ramos *et al.*; 2011)

Em função de uma biodiversidade ampla, o Brasil possui um destaque na produção de Biodiesel. Outro fator pertinente é a grande produtividade de grãos que por sua vez podem ser fontes de matéria prima de excelente qualidade. Isso se deve as suas dimensões de ordem continental, localização em uma região tropical, pela abundância de recursos hídricos, além de imensas áreas desocupadas. As tendências regionais das oleaginosas brasileiras são apresentadas na Figura 3. Segundo os órgãos que regem o setor agrícola brasileiro a região norte predomina a cultura do babaçu; já na região sul predomina a soja, girassol e o amendoim; ao sudeste e no centro-oeste prevalece a cultura da mamona; no nordeste destaca-se a cultura da mamona (Pinto *et al.*, 2005). Pode-se perceber que cada região tem uma cultura que predomina para cada região dependendo da sua adaptação para tal região.



Figura 2: Produção de oleaginosas de acordo com o clima de cada região do território brasileiro.

Fonte: Embrapa.

A matéria prima mais abundante no Brasil para a produção de biodiesel é o óleo de soja, porém o governo adotou medidas como incentivo na produção de biodiesel o uso de outras matérias primas, como a mamona e a palma nas regiões semiáridas nordestinas. O dendê ou palma africana é uma oleaginosa com alto teor de óleo na sua semente.

2.3.2 Dendê ou Palma Africana

A *Eleais guineensis* Jaquim (dendezeiro) é uma palmeira originária da costa oriental da África, mais especificamente do Golfo da Guiné. É uma planta da família das Palmácea e típica de regiões tropicais. O óleo originário dos frutos desta palmeira, o azeite de dendê, é consumido há mais de 5.000 anos (Zaidul *et al*; 2006).

COSTA (2007) menciona que o dendezeiro possui uma vida útil na faixa de 20 a 30 anos, sendo que a produção inicial em torno dos três anos após o plantio. A partir dos frutos do dendê é possível extrair dois tipos de óleo, 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 ilustra a planta, os frutos e o óleo de palma de dendê.



Figura 3: Planta da palma africana (dendezeiro), fruto e óleo extraído a partir do fruto.

VILLELA (2009) registram 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;
- ✓ Macrocaria: Possui casca grossa, que varia entre 4 e 8,5 mm e representa cerca de 40% do fruto, tendo pouca 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 dendezeiros naturais, cuja origem é resultante do cruzamento da Dura com a Pisífera.

O óleo de palma é largamente utilizado na indústria alimentícia (substituindo a gordura Trans). THE ECONOMIST (2010) menciona que o óleo de palma é utilizado em 50% de todos os produtos industrializados encontrados nos supermercados, sendo também o mais consumido na Ásia, como óleo de fritura. No entanto, o seu uso para biocombustíveis, era inexistente até 2007, quadro esse que apresentou mudanças, uma vez que representa 13% do mercado global de óleos vegetais. Sua produtividade diferenciada também resulta em menores custos de produção, que se reflete em menor preço nos mercados de commodities, conforme mostra a Figura 5.

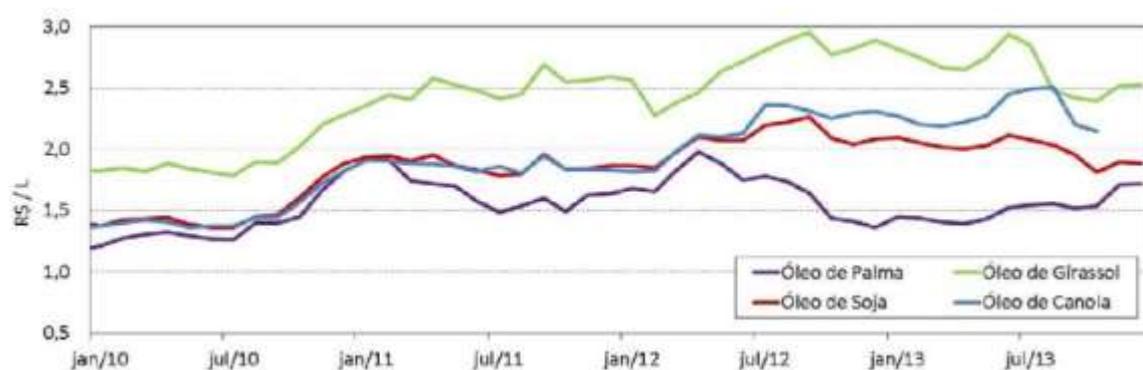


Figura 4: Custo (em real) por litro de óleo no período compreendido entre 2010 e 2013.

Segundo as USDA (2008 e 2014), no período de 2003 a 2013 a produção global de óleos vegetais subiu 65%, confirmando a tendência de aumento no consumo. A produção de óleo de palma aumentou em 94%, ao passo que o óleo de soja, óleo vegetal dominante do século XX, subiu apenas 47% no período. Embasado nesses dados é possível afirmar que o óleo de palma (óleo do mesocarpo, a polpa do fruto) e o óleo de palmiste (óleo do endosperma, a semente) se tornaram, respectivamente, o 1º e 5º óleos vegetais mais produzidos no planeta, respondendo por 39% da oferta global de óleos vegetais (Tabela 2). A tabela abaixo mostra os principais óleos utilizados na produção de biodiesel. Destaca-se o óleo de dendê por apresentar um rendimento maior em óleo do que as outras oleaginosas, demonstra que é uma fonte alternativa para produção de biodiesel. A palma se adapta em regiões de clima temperado e não necessita de terrenos planos como no caso de outras oleaginosas, sendo que o dendê tem um rendimento em óleo alto quando comparado a outras oleaginosas.

Tabela 2: Produção mundial de óleos.

	2009/10	2010/11	2011/12	2012/13	2013/14
Óleo de coco	3,52	3,7	3,41	3,64	3,67
Óleo de algodão	4,59	4,96	5,25	5,27	5,17
Óleo de oliva	3,08	3,25	3,24	2,67	3,28
Óleo de palma	46,04	48,73	51,95	55,77	58,4
Óleo de palmiste	5,60	5,73	6,14	6,51	6,86
Óleo de amendoim	4,87	5,30	5,31	5,55	5,59
Óleo de colza	22,56	23,52	24,22	24,87	25,6
Óleo de soja	38,79	41,28	42,56	42,78	44,82
Óleo de girassol	12,28	12,42	15,34	13,67	15,48
TOTAL	142,34	148,89	157,41	160,73	168,85

Fonte: USDA – Oilseeds: World Markets and Trade (2014).

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. A Ásia utiliza o óleo de palma na alimentação sendo um óleo nobre por não possuir gordura “trans” sua utilização se torna ideal para fins alimentícios. 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 carotenóides (Santos, 2010).

2.3.3 Processos para Extração de Óleos Vegetais

A alta demanda dos últimos anos dos óleos vegetais tem motivado o interesse por novos processos de extração, visando cada vez mais melhorar a qualidade dos extratos obtidos das oleaginosas, assim como baixar custos operacionais de processo. Habitualmente os métodos para extração de óleo a partir de sementes oleaginosas são a prensagem e a extração com solvente, 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 dos grãos, visando aumento no rendimento da extração, que pode variar de acordo com o tipo de matéria-prima (Freitas *et al.*, 2008).

É cada vez mais crescente o estímulo voltado para técnicas alternativas de extração, como a técnica em meio pressurizado. Tal fato é resultado das propriedades dos solventes quando no estado subcrítico/supercrítico e da crescente disponibilidade de equipamentos para alta pressão. Ou usar outra referência Diante das propriedades físico-químicas dos fluidos subcrítico/supercrítico, 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 (Nimet *et al.*, 2011).

Para que os solventes tenham um bom desempenho quando utilizados na extração supercrítica, os mesmos requerem alguns requisitos como: boa solubilidade no soluto a ser extraído; ser inerte no produto; de fácil separação do produto; ter custo baixo; pressão crítica moderada (Follegatti *et al.*, 2010; Bernardo *et al.*, 2011; Silva e Oliveira 2014).

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, que tem maior valor agregado, como carotenoides, por exemplo, presentes no óleo de dendê.

A literatura revela que é relativamente abundante a variedade de compostos que podem ser usados como fluidos pressurizados. Na Tabela 3 são listados alguns trabalhos recentes com fluidos pressurizados, enfatizando a extração do óleo de palma.

Tabela 3: Trabalhos recentes utilizando palma como matéria prima para extração supercrítica de óleos.

Autor	Produto obtido	Solvente	Temperatura	Tempo	Rendimento	Pressão
Zaidul, (2006)	óleo de palmiste	Dióxido de carbono	353K	40min	99,60%	48,3 MPa
Mustapa, (2011)	óleo mesocarpo da palma	R134a	333K	200min	66,60%	10 MPa
Darmaki, (2012)	ácido graxo da palma	Dióxido de carbono	313K	60min	95%	20 MPa
Rahman, (2012)	óleo residual de palma	Dióxido de carbono	343K	180min	9,26%	41,3 MPa
Jesus, (2013)	óleo de palma	Propano	313K	30min	70%	15 MPa

A literatura também revela que o propano em condições subcríticas também tem sido utilizado para extração de produtos naturais. Todavia, seu uso não apresente muitas das qualidades do dióxido de carbono, é um solvente que apresenta boas características para extração de óleos e produtos naturais. Além disso, as pressões envolvidas na extração de óleos vegetais utilizando propano são mais baixas do que aquelas com CO₂ pressurizado já que a solubilidade de óleos vegetais em CO₂ é menor se comparada à solubilidade em propano. 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.*, 2010; Freitas *et al.*, 2008; Mantovani *et al.*, 2011; Nimet *et al.*, 2011).

2.4 Biodieseis

A produção de biocombustível com finalidade a substituição parcial/total ao óleo diesel, a partir de óleos vegetais *in-natura*, tem sido bastante investigado nas últimas décadas.

Pode-se aferir que a avaliação da qualidade carburante de óleos vegetais requer a determinação analítica e, principalmente, seu poder calorífico, índice de cetano, curva de destilação, viscosidade e ponto de névoa. O poder calorífico do óleo depende diretamente da

potência máxima a ser atingida pelo motor em operação, todavia o índice de cetano define o poder de auto inflamação e combustão do óleo. Tais valores condicionam o desempenho global do motor. Comparados ao óleo diesel, os óleos vegetais apresentam menor calor de combustão e índice de cetano similar (Islam *et al.*, 2013). Características físico-químicas de alguns óleos vegetais de composição química e grau de insaturação variados encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4: Características de alguns tipos de óleos e do óleo diesel.

Características	Tipo de óleo					Óleo diesel*
	mamona	babaçu	Dendê	soja	piqui	
Poder calorífico (Kcal/Kg)	8913	9049	8946	9421	9330	10950
Ponto de névoa (°C)	10	26	31	13	26	0
Índice de cetano	Nd	38	38-40	36-39	38	40
Densidade a 25°C	0,9578	0,9153	0,9118	nd	0,9102	0,8497
Viscosidade a 37,8°C	285	30,3	36,8	36,8	47	2,0-4,3
Destilação a 90% (°C)	Nd	349	359	370	nd	338
Teor de cinzas (%)	Nd	0,03	0,01	nd	0,01	0,014
Cor (ASTM)	1	0,5	1	nd	2	2
Resíduo de carbono Conradson sobre 10% de resíduo seco (%)	Nd	0,28	0,54	0,54	nd	0,35

* Especificações fornecidas na referência bibliográfica supracitada para o óleo comercial, cuja densidade foi determinada a 20°C.

No entanto a utilização dos óleos vegetais *in natura* como substitutos do óleo diesel é possível, todavia devido a diversos fatores negativos seu uso se torna inviável. Fatores como a carbonização e depósitos nos bicos injetores e nas válvulas e desgaste prematuro de pistões, anéis de segmentos e cilindros.

Esse aspecto ocorre devido ao aquecimento a temperaturas próximas a 250°C, ocasionando reações complementares de decomposição térmica, cujos resultados podem levar à formação de compostos poliméricos mediante reações de condensação. A existência de compostos poliméricos aumenta a temperatura de destilação e o nível de fumaça do motor, diminui a viscosidade do óleo lubrificante e acarreta diminuição da potência pela queima incompleta de produtos secundários. Esse comportamento não é observado com derivados metanolizados ou etanolizados (biodiesel), cuja mistura é destilada integralmente a temperaturas inferiores a 350°C (Basha *et al.*, 2009). A produção de biodiesel pode ser compreendida na 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. Os óleos vegetais têm elevada viscosidade e menor volatilidade resultam em depósitos

de carbono nos motores devido a combustão incompleta. Estes óleos contêm compostos poli-insaturados, algumas modificações foram testadas físicas ou químicas afim de eliminar esses problemas de viscosidade, que foi a micro emulsão, de diluição e de transesterificação, esterificação e pirólise (Saka e Kusdiana, 2001; Pinto *et al.*, 2005).

2.4.1 Esterificação

YIN *et al.*, (2008) relatam que 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 (teoria que propõe descrever o mecanismo de reação entre ácido-base), 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.

2.4.2 Transesterificação

A reação de transesterificação ocorre quando uma molécula de triglicerídeo reage com três moléculas de um álcool de cadeia curta, produzindo uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes e glicerina como subproduto (Parente, 2003). Para Hegel *et al.*, (2007), transesterificação é uma reação em que um éster é transformado em outro, com a troca de dois grupamentos, quando o reagente for um álcool o processo pode ser chamado de alcoólise (Sakdasri *et al.*, 2015).

A reação de transesterificação pode ser catalisada por catalizadores homogêneos ou heterogêneos. Os catalizadores básicos homogêneos (KOH ou NaOH) foram muito utilizados na indústria, porém sua utilização na transesterificação de óleos vegetais acarreta em grandes problemas devido a formação de sabões e ainda gera grandes quantidades de águas residuais, esses efluentes necessitam de tratamento e o tempo de separação é maior. Os catalizadores heterogêneos, são enzimas produzidas pela combinação de óxidos metálicos ZnO e CaO entre outros, possuem maior tempo de vida e são menos prejudiciais ao ambiente quando utilizados para produção de biodiesel, diminuindo o custo de produção (Istadi *et al.*, 2015).

2.4.3 Transesterificação Supercrítica

Em condições de temperatura e pressão elevadas, a reação de transesterificação pode prescindir o uso de catalisadores. No caso especial em que os valores ultrapassam as propriedades críticas do álcool utilizado, diz-se que a reação ocorre em condições do solvente

subcríticas e/ou supercrítica. Mas se os valores superarem as propriedades críticas da mistura de componentes, então a reação ocorrerá em condições supercríticas do sistema. Nessas condições, o rendimento e a velocidade da reação são elevados e as etapas de purificação dos produtos (biodiesel e glicerina) são simplificadas, consistindo-se, basicamente, da remoção do excedente de álcool utilizado e separação dos produtos por decantação (Song *et al.*, 2008; Marulanda *et al.*, 2010 e Cong *et al.*, 2012).

Segundo (Kusdiana e Saka, 2004a), os métodos mais utilizados para produção de biodiesel utilizam catalisador alcalino em reatores do tipo batelada. Processos esses que requerem as etapas de purificação dos produtos finais (biodiesel e glicerina) exigem a recuperação do catalisador e a remoção dos produtos de saponificação que são gerados no meio. Um fato pertinente é que o problema se agrava ainda mais, quando uma quantidade maior do catalisador for necessária para neutralizar os AGL (ácidos graxos livres) presentes no óleo vegetal, decorrente da maior quantidade de produtos de saponificação, tornando o processo mais longo e menos eficiente. Outra questão preponderante da limitação do processo de transesterificação catalisada por base é sua intolerância a teores de água no meio reagente. O efeito negativo da água no meio reagente é maior do que o efeito negativo da presença de AGL, pois a água dilui o catalisador, diminuindo sua eficiência.

A influência da água e dos AGL na síntese de biodiesel pode ser visto na Figura 7, onde a mesma mostra os gráficos apresentados por (Saka e Kusdiana, 2004a).

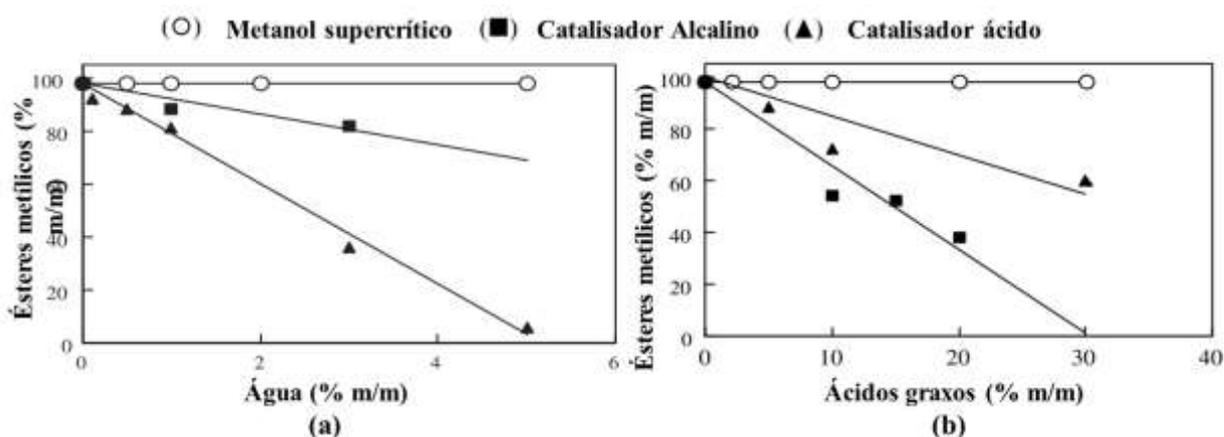


Figura 5: Gráficos de rendimento da síntese de produção de ésteres por diferentes métodos variando o teor de água e de ácidos graxos. Adaptada de (Kusdiana e Saka, 2004a).

A Figura 7(a) mostra que a presença de apenas 5% de água no meio pode afetar na diminuição do rendimento da síntese catalisada em meio alcalino em mais de 20% e praticamente inviabilizar a transesterificação por catálise ácida. No entanto, a síntese em meio

supercrítico e sem o emprego de catalisadores parece não ser afetada negativamente pela presença da água. A Figura 7(b) ilustra que à medida que o teor de AGL no óleo vegetal aumenta, os rendimentos dos processos catalisados diminuem, sendo o efeito mais negativo na catálise ácida. Nesse caso, também, a presença dos AGL parece não afetar, negativamente, o rendimento da síntese supercrítica de biodiesel.

Para Madras *et al.* (2004), a transesterificação com catálise homogênea é intensiva em energia e possui custo de produção elevado, por causa das várias etapas de purificação que constituem o processo global.

Para Anitescu *et al.*, (2008), a motivação para realizar a síntese de biodiesel em temperaturas e pressões elevadas é conseguir uma completa miscibilidade entre o óleo e o álcool (Figura 8) utilizado como reagente. Segundo resultados dos autores, essa completa miscibilidade dos reagentes ocorre mesmo abaixo da temperatura crítica do álcool, que é o componente mais volátil da mistura.

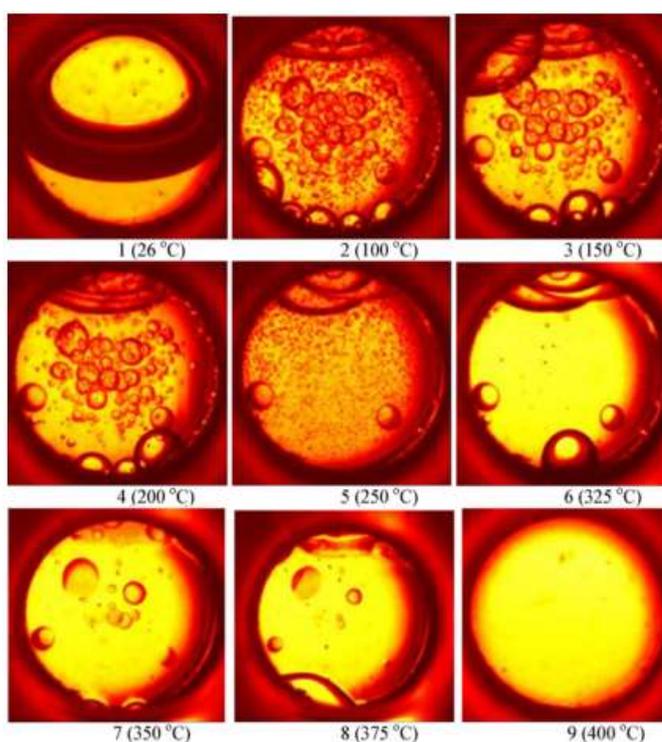


Figura 6: Comportamento da reação de transesterificação em sistema óleo e álcool, sob condições de temperatura 26 a 400°C e pressões de 30 MPa (Anitescu e Thomas, 2012).

SONG *et al.* (2008) investigaram um reator do tipo batelada para produzir biodiesel de óleo de dendê refinado com metanol supercrítico na ausência de catalisador sob diferentes condições de temperatura (200 a 400°C), pressão (5 a 45 MPa), 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 30 MPa não houve diferença significativa na conversão da reação. Em temperaturas acima de 350°C ocorreu 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 álcool:óleo de 45:1 a uma temperatura de 350°C, pressão de 40 MPa, durante 5 minutos de reação.

SAWANGKEAW *et al.* (2011) avaliaram a produção contínua de biodiesel a partir de óleo de dendê pré condicionado com metanol supercrítico, considerando os efeitos da temperatura (270 a 350°C), pressão (15 a 20 MPa) e razão molar (20:1-42:1). Os resultados obtidos indicam que as condições ótimas foram alcançadas com temperatura de $325 \pm 5^\circ\text{C}$, 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 $93,7 \pm 2,1$ %.

A síntese de biodiesel em condições supercríticas possui outras vantagens em relação ao processo clássico de transesterificação por via catalítica. VIEITEZ *et al.* (2011) mostraram que os AGL (ácidos graxos livres) presentes nos óleos vegetais esterificam-se na presença do álcool supercrítico. KUSDIANA e SAKA (2004) concluíram que a presença de água no meio reagente favoreceu 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.

SAWANGKEAW *et al.* (2011); CONG *et al.*, (2012) relataram um mecanismo para a transesterificação supercrítica, considerando que a molécula do álcool ataca diretamente o átomo de carbono da carbonila dos TG (triglicerídeos), DG (diglicerídeos) e MG (monoglicerídeos), como resultado da pressão elevada do sistema e baseado no mecanismo da hidrólise do acetato de etila proposto por (Krammer e Vogel, 2000). A representação do mecanismo foi inicialmente proposta por (Kusdiana e Saka, 2004a) de acordo com a Figura 9.

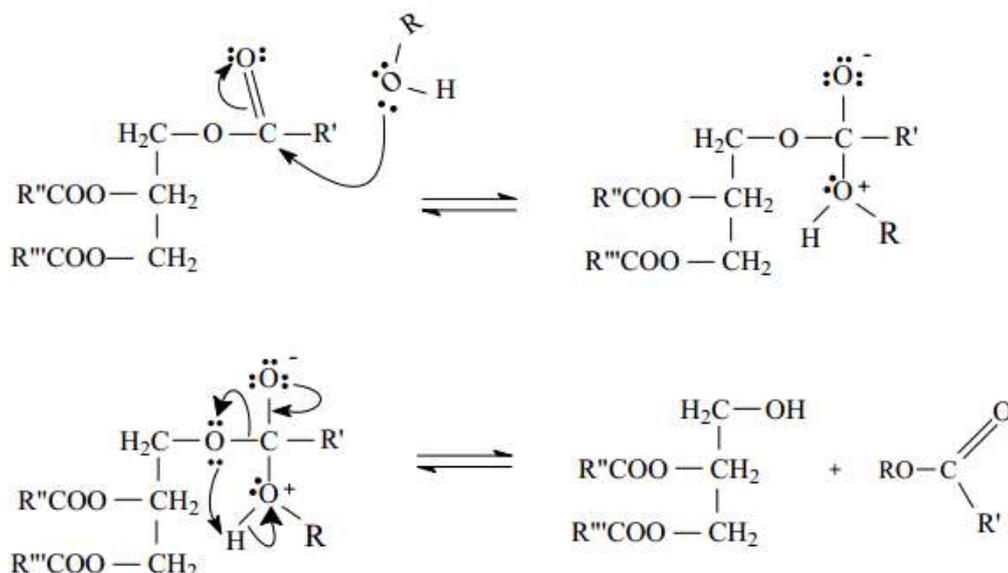


Figura 7: Representação do mecanismo de reação de transesterificação pelo processo supercrítico (Ramos *et al.*, 2011).

A Tabela 5 apresenta os trabalhos mais recentes quanto ao uso dessa tecnologia, pode-se levar em consideração que é dominante o uso de reatores em batelada, todavia nos poucos reatores tubulares que estão presentes, verifica-se que a sua eficácia é tão boa quanto. Outra questão pertinente é que as temperaturas são bem equiparadas (entre 250 e 400°C), com tempos de residência bem pequenos e os rendimentos são elevados. No tocante a pressão, uma análise da tabela revela que os resultados finais de conversão em ésteres são pouco afetados por esta variável.

Tabela 5: Trabalhos recentes de biodiesel por transesterificação supercrítica.

Autor	Matéria Prima	Reator	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Rend. (%)	Pressão (MPa)
Levine <i>et al.</i> , (2013)	Biomassa de algas	batelada	275	180	89	20
Doná <i>et al.</i> , (2013)	Óleo de soja	tubular	350	45	83	20
Amonrat <i>et al.</i> , (2014)	Jatropha oil	batelada	320	5	84,6	15
Micic <i>et al.</i> , (2014)	Óleo de colza	batelada	350	15	93	12
Sun <i>et al.</i> , (2014)	Camelina sativa	micro-reator	245	5-60	80	3,45
Cheng <i>et al.</i> , (2015)	Óleo de soja	batelada	255-300	80	98	9-17
Colombo <i>et al.</i> , (2015)	Óleo de soja	leito expandido	70	60	90	20
Liu <i>et al.</i> , (2015)	Chlorella protothecoides	batelada	300-400	0,5-10	95,5	15-30
Nan <i>et al.</i> , (2015)	Chlorella protothecoides	tubular	270-350	10-50	90,8	8-20
Xu <i>et al.</i> , (2016)	flocos de soja	contínuo	350	180	86	20
Roman-Figueroa <i>et al.</i> , (2016)	Óleo de rícino	batelada	300	90	96,5	21

Quanto ao custo de produção por essa rota nas condições investigadas, os resultados das simulações realizadas por (Kasteren e Nisworo, 2007) são muito promissoras. Após uma minuciosa investigação, os autores sugeriram custos competitivos para venda do biodiesel de óleo residual de fritura em metanol supercrítico, variando de US\$ 0,17 a US\$ 0,52 o litro, para a produção anual de 125.000 toneladas a 8.000 toneladas, respectivamente, nos EUA (os valores calculados para os países baixos variaram de US\$ 0,35 a US\$ 0,71). Os estudos realizados evidenciaram uma série de vantagens dos ganhos ambientais, pela eliminação de grande quantidade de efluente quando comparado ao processo convencional e uso de solvente oriundos de fontes de energias renováveis.

2.5 Processos Integrados

O alto custo dos biocombustíveis está relacionado ao grande número de etapas que os óleos têm de ser submetidos com finalidade de estarem aptos à transesterificação. Ocorrem etapas de extração e refino do óleo bruto, que compreende a degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização, as quais exigem uma grande demanda de tempo, uso de solventes, energia e pessoal especializado, o que encarece o produto final.

Na redução dos custos de produção, a acessibilidade na obtenção do óleo para produção de biodiesel pode ser alcançada através de rotas que utilizem métodos de transesterificação *in-situ*. Esta compreende na transesterificação direta de sementes como fonte de triacilgliceróis, ao invés do uso de óleos refinados pelos processos convencionais, o que elimina etapas de purificação/refino do óleo, tornando-se economicamente mais vantajosa (Kartika *et al*; 2013).

A Petrobras detém duas patentes referentes a um processo integrado 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 ésteres etílicos resultantes são então separados por decantação e neutralizados, sendo posteriormente usados como combustível para motores diesel.

Todavia existe um fator limitante no uso desse processo, que 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.*, 2010). Ademais, a técnica não é prontamente estendida para outras oleaginosas que possuem teores de gomas e/ou ácidos graxos livres consideráveis.

A transesterificação alcoólica no estado supercrítico em conjunto com processo de extração, pode ajudar na simplificação do processo de conversão, minimizando potencialmente o custo do processo global. Neste processo, a pressão do sistema é gerada uma única vez para a compressão do solvente antes do extrator (Jesus, 2014). A mistura solvente/óleo vegetal é diretamente direcionada para a unidade operacional para a produção de biodiesel.

2.6 Abordagem Geral

É pertinente mencionar que cada vez mais o alvo das pesquisas está baseado em fontes de energia alternativas, em decorrência do elevado consumo e de questões de cunho ambiental referente ao consumo de combustíveis fósseis, uma vez que as reservas são limitadas.

Os biocombustíveis devem ser tecnicamente e economicamente competitivos, ambientalmente aceitáveis e facilmente disponíveis. Para atender tais exigências, triglicerídeos (óleos vegetais e gorduras animais) e seus derivados podem ser considerados como alternativa viável ao diesel. Os óleos vegetais têm sido largamente investigados como candidatos a programas de energia renovável, pois proporcionam uma geração descentralizada de energia e uma valorização das potencialidades regionais (Silva *et al.*, 2007; Demirbas, 2009; Choi *et al.*, 2011).

Os óleos derivados das oleaginosas possuem características bem semelhantes a do diesel, porém não permite o uso direto nos motores, sendo necessárias etapas para condicionar a matéria prima a ser usada como combustível (Yin *et al.*, 2008). A literatura já apresenta uma série de rotas químicas cujo objetivo é condicionar seu uso como combustível, tais como a pirólise ou craqueamento, a micro emulsificação e a mais explorada, a alcoólise. Esta última consiste geralmente na mistura de alcoóis com cadeias curtas, concatenado a catalisadores que em sua maioria são de caráter básico, obtendo como subproduto água (hidroesterificação) em uma rota e glicerina (transesterificação) em outra (Doná *et al.*, 2013).

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 indica 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 catalíticos, destacando-se processo contínuo, a fácil separação dos produtos da reação e a pouca influência da pureza da matéria prima.

Um aspecto interessante a ser explorado é a maneira a qual os óleos vegetais são extraídos, porque investiga-se processos cada vez mais salutareos. Há registros de diversos trabalhos com sistemas de extração e produção de biodiesel usando óleos vegetais como matéria prima, todavia existe a real necessidade de se investigar processos unificados e que viabilizem o desenvolvimento de unidades mais robustas para a produção de biocombustíveis de forma relativamente econômica obtendo assim ganhos no processo produtivo.

Dentro desse contexto, o presente trabalho visa aprimorar o processo integrado de extração e transesterificação, viabilizando a extração de óleo vegetal e produção direta de biodiesel. A matéria prima empregada é a palma, devido a sua potencialidade no cenário nacional e internacional. Os solventes empregados foram o etanol e o metanol para agir como solvente na extração e reagente na transesterificação, e o propano como co-solvente na extração. No capítulo três, é apresentado como se procedeu os experimentos e a origem dos reagente e solventes utilizados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

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

3.1. *Matéria Prima, Padrões e Reagentes*

No presente estudo foi utilizado palma da variedade dura ou nativa, colhido diretamente do agricultor em área apoiada pela Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola (EBDA). As sementes foram colhidas em meados do mês de outubro de 2014.

Os solventes utilizados nas extrações foram propano com 99,99% de pureza (White Martins), etanol P.A. com 99 % de pureza (VETEC), metanol com 99 % de pureza (VETEC).

Para a análise da composição do óleo via cromatografia foram utilizados os seguintes padrões, adquiridos da Sigma-Aldrich: palmitato de etila, estearato de etila, oleato de etila, linoleato de etila, além de heptadecanoato de metila como padrão interno. Os gases nitrogênio (99,99 %), ar sintético (99,99 %) e hidrogênio (99,99 %) para as análises foram fornecidos pela White Martins.

3.1.1 *Condicionamento da Matéria Prima*

Os frutos da palma foram manualmente removidos dos cachos, em seguida separado a polpa das sementes. A secagem da polpa da palma foi conduzida em estufa com circulação de ar (Nova Ética, modelo 400/4N), mantida a temperatura de 55°C durante 18h. Foram realizadas pesagens em intervalos de tempo pré-estabelecidos para estabelecer o tempo necessário para as amostras alcançarem massa constante. Quando as amostras atingiram massa constante foi realizada a análise de umidade utilizando um titulador potenciométrico (METROHM, modelo Titrand 836) empregando reagente de 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 (Smets *et al.*, 2011).

Após a secagem, as polpas foram trituradas em liquidificador doméstico. Em seguida, as partículas foram classificadas quanto ao tamanho. Para tal, foram empregadas peneiras da série Tyler. As frações entre 8 e 12 mesh retidas nas peneiras foram selecionadas para a realização dos experimentos de extração. As amostras foram acondicionadas em freezers em recipientes fechados com atmosfera de 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 unidade de extração empregando fluidos pressurizados consiste basicamente de um reservatório de solvente; dois banhos termostáticos; uma bomba tipo seringa (Isco, modelo 500D), uma bomba de deslocamento positivo (HPLC Pump, Series III); um transdutor de pressão com indicador; um extrator de aço inox com capacidade de 100 cm³; 2,5 cm de diâmetro e 20,5 cm de altura; uma válvula micrométrica e frasco coletor.

Tem flexibilidade para operar com gases pressurizados, líquidos pressurizados ou mistura de ambos simultaneamente. O cilindro de propano é 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 alta pressão, que é encamisada para controle de temperatura por meio de um banho termostático de recirculação. Este controle de temperatura no reservatório da bomba é feito de modos que se possa conhecer e controlar a densidade do solvente nas condições de trabalho. Quando se opera com etanol, o solvente é colocado em uma proveta que alimenta a bomba isocrática de deslocamento positivo. A partir das bombas, as tubulações são interligadas por uma conexão tipo "T" em aço inox dirigindo ambos solventes para o extrator.

O extrator é encamisado com finalidade de controlar a temperatura da extração por meio de um banho termostático de recirculação. Na saída do extrator, uma válvula de agulha (Swagelok) é colocada para controle da vazão e/ou da pressão do sistema, dependendo do modo de operação (tipo de solvente utilizado). A bomba de deslocamento positivo é operada em modo de vazão constante (neste caso a válvula de agulha controla a pressão do sistema), ao passo que a bomba de seringa opera em modo de pressão constante (neste caso a válvula de agulha controla a vazão do solvente gasoso pressurizado), a unidade experimental empregada neste trabalho é adaptada com a apresentada por Jesus *et al.* 2013.

O procedimento experimental é iniciado carregando o extrator de aço inox com aproximadamente 25g da polpa previamente tratada com granulometria e umidade conhecida. Posteriormente, o extrator é fechado e verificando possíveis vazamentos de gás, ajusta-se a temperatura e pressão do extrator para as condições desejadas de trabalho permanecendo por um determinado tempo de aproximadamente 15 minutos até o solvente entrar em equilíbrio com o soluto. Em seguida, abre-se a válvula micrométrica em uma vazão desejada na qual ocorre a despressurização, extração e separação do solvente e óleo. O óleo extraído é coletado em intervalos de tempo pré-definidos em um frasco de vidro âmbar de massa conhecida. A cada intervalo de tempo determina-se a massa de óleo extraída, como existia um excesso de solvente junto com a amostra, foi levada em estufa para a evaporação do solvente. Com a massa de óleo conhecida, pôde-se plotar a curva cinética da extração e identificar a parte linear e a parte da curva onde se estabiliza a extração do óleo, obtendo assim o rendimento em função do volume de solvente gasto e ou em relação ao tempo de extração.

O rendimento das extrações foi calculado pela massa de óleo extraído multiplicado por 100, pela massa de matéria prima alimentada. A coleta foi realizada em diferentes tempos de extração sendo que em cada tempo trocava-se o frasco de coleta para obter a massa de óleo com o passar do tempo de extração, o rendimento foi obtido de acordo com a expressão abaixo.

$$Rendimento = \frac{(100 * massa\ de\ extrato)}{massa\ alimentada} \quad Eq.1$$

A razão molar Eq. 2, do óleo foi calculada após a informação do rendimento obtido pela cinética de extração, onde encontrou-se a densidade do óleo e a massa molecular. Calculou-se o número de mols do óleo, e com o número de mols foi possível calcular a razão molar entre o óleo e o álcool na saída do extrator, visto que o número de mols de álcool na saída do reator é conhecido. A razão molar foi conhecida em diferentes tempos de coleta demonstrando que até um determinado tempo de extração a razão molar permanecia constante.

$$Razão\ Molar = \left(\frac{massa\ de\ solvente}{Peso\ Molecular} \right) / \left(\frac{massa\ de\ óleo}{Peso\ Molecular\ do\ óleo} \right) \quad Eq.2$$

3.2.2 Unidade de Produção de Biodiesel

A unidade experimental para produção de biodiesel constituiu-se de duas bombas de deslocamento positivo, uma para o deslocamento da mistura reacional de óleo:álcool e outra para deslocamento de álcool, um reator tubular, no qual preencheu-se com um leito fixo inerte. O reator é constituído de um tubo de aço inoxidável de 3/8" de diâmetro externo e 40 cm de comprimento (Swagelok) inserido no interior de um forno com circulação de ar forçado para garantir a temperatura em equilíbrio em todos os pontos do forno. Após a saída do reator, a tubulação passa por um trocador de calor, em seguida adaptou-se um transdutor de pressão (Hpress) com indicador (Novus modelo N1100) para mensurar a pressão, válvula reguladora de pressão (Swagelok) e tubo coletor. A unidade de transesterificação utilizada foi adaptada do trabalho de Jesus, 2014.

3.3 Unidade Integrada de Extração e Produção de Biodiesel

A unidade integrada de extração e produção de biodiesel é a junção de duas unidades, a unidade de extração de óleo com a unidade de produção de biodiesel como mostra a Figura 10.

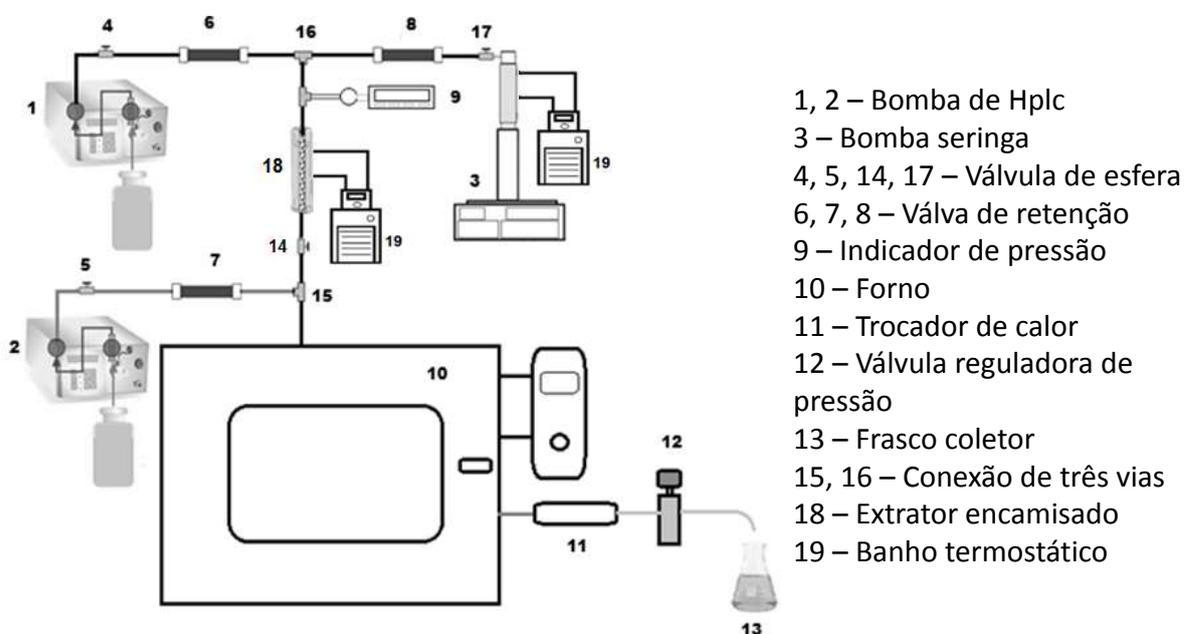


Figura 8: Diagrama esquemático utilizado para demonstrar a unidade integrada de extração de óleo de palma e de produção de biodiesel em meio supercrítico.

O diagrama acima representa as partes que compõe a unidade experimental integrada, composta por: 1 e 2 Bombas de deslocamento positivo (HPLC Pump, Series III); 3 Bomba de seringa; 4, 5, 17 válvulas de esfera; 6, 7, 8 válvulas de retenção; 9 transdutor e indicador de pressão; 10 Forno de aquecimento; 11 trocador de calor; 12 válvula de controle de pressão; 13 frasco coletor; 14 válvula micrométrica; 15,16 conexões de três vias; 18 extrator encamisado de alta pressão; 19 Banho termostático.

Para ter uma visão melhor do funcionamento da unidade experimental integrada, a Figura 11, mostra uma foto ilustrativa da unidade experimental de bancada em funcionamento.



Figura 9: Foto ilustrativa do acoplamento das unidades de extração e produção de biodiesel.

O procedimento operacional da unidade é sincronizado pela alimentação da matéria prima (polpa de dendê) no extrator e a injeção do solvente (etanol ou metanol) com o auxílio de uma bomba (B1) de deslocamento positivo na pressão desejada. O controle da temperatura do extrator foi feito mediante o uso de um banho termostático. E em paralelo, foi utilizado a bomba (B2) de deslocamento positivo com o intuito de preencher o reator de transesterificação localizado dentro do forno, no qual foi colocada a temperatura desejada. Em seguida, a bomba (B2) foi desligada, e na sequência foi aberta a válvula situada na saída do extrator, alimentando-se o reator de transesterificação. Essa carga consiste em uma mistura de óleo de dendê com o solvente que torna-se a partir daí, o reagente na reação de transesterificação.

O tempo de extração foi de 30 minutos. Após esse tempo de extração a válvula de saída foi fechada. O tempo de coleta da amostra de biodiesel estava inteiramente ligada ao somatório do tempo de extração com o tempo de residência do reator.

A Figura 12 ilustra as duas bombas utilizadas neste estudo. A bomba de seringa foi

usada para ter o controle da injeção dos gases no sistema, como mostrado na Figura 12- A. Já a bomba (B1) tinha como função o bombeamento de solvente para o extrator. Enquanto a alimentação do reator de transesterificação acontecia através da bomba (B2) (Figura 12-B).

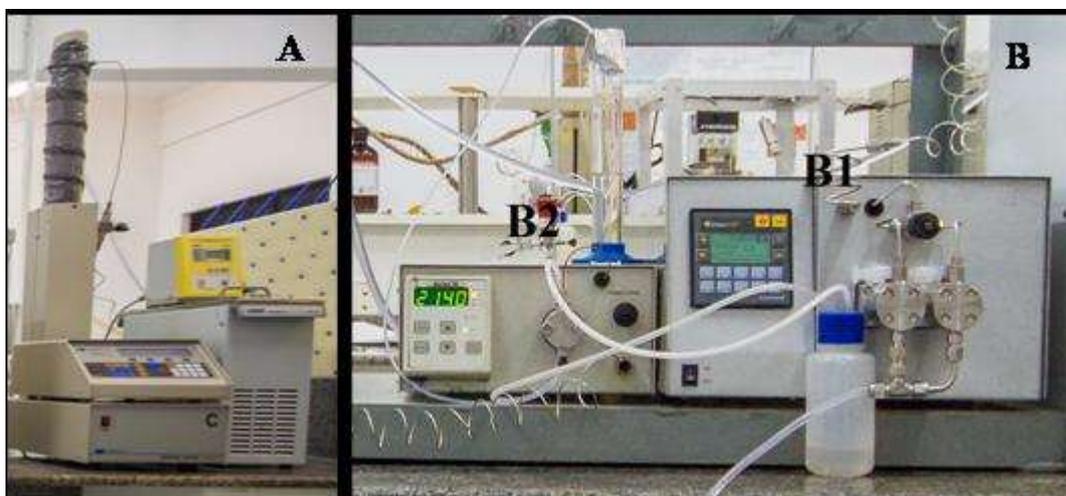


Figura 10: A- Bomba de seringa, B- Bombas de deslocamento positivo B1 e B2.

A Figura 13A evidencia o aparato experimental da unidade de extração com um banho termostático, bombas de fluxo positivo e extrator. Já o extrator apresentava-se encamisado com acoplamento de uma válvula do tipo micrométrica (Figura 13B).



Figura 11: A – Unidade de extração com banho termostático, bombas de fluxo positivo e extrator. B - Extrator encamisado e válvula micrométrica.

Na Figura 14 observa-se o sistema de transesterificação usado neste estudo contemplado pelos seguintes componentes: 1 o forno, 2 reator tubular localizado no interior do forno, 3 trocador de calor, 4 transdutor de pressão, 5 válvula de controle de pressão e 6 tubo coletor de amostra.



Figura 12: Sistema de transesterificação. 1- Forno, 2- Reator tubular, 3 – Trocador de calor, 4 – Transdutor de pressão, 5 – Válvula reguladora de pressão, 6 – Frasco coletor.

As variáveis investigadas durante o processo de extração e produção de biodiesel foram as seguintes: pressão, vazão de solvente, temperatura, razão molar de óleo:álcool, tipos de solventes e tempo de residência.

3.4 Caracterizações das amostras

O biodiesel coletado das reações, passou por um tratamento para a separação dos ésteres da amostra que continha inicialmente: álcool, glicerina e éster, para a caracterização dos mesmos.

3.4.1 Preparo das amostras

As amostras oriundas dos experimentos de transesterificação foram levadas em estufa para a evaporação do álcool excedente da reação. Após realizou-se um procedimento para

separar a glicerina dos ésteres adicionando-se solução saturada de cloreto de sódio, utilizou-se 1 mL de hexano para auxiliar no processo de separação. O procedimento foi efetivado em tubos de ensaio facilitando assim a retirada da parte de interesse que foram os ésteres, repetindo o procedimento por três vezes.

Preparou-se uma solução com aproximadamente 0,05 g da amostra (biodiesel ou ésteres etílicos/metílicos em um balão volumétrico de 10 mL e completando o volume com hexano. A concentração da amostra preparada para as análises cromatográficas foi de 1000ppm, transferiu-se 100 μL da solução para um balão volumétrico de 1 mL, contendo 50 μL da solução de metil heptadecanoato (padrão interno com concentração de 250 mg.L^{-1}). A injeção da amostra foi de 1 μL no cromatógrafo em fase gasosa, marca *Shimadzu*, modelo 2010, o qual possui um detector de ionização em chama DIC, coluna capilar (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno) DB waxter carbowax, da marca J & W Scientific USA.

Para as análises cromatográficas foi construída uma rampa de aquecimento para a injeção da amostra na coluna, para a identificação dos compostos no cromatograma, a rampa foi construída da seguinte forma: temperatura da coluna mantida a 170°C por 1 minuto e elevada a 210°C a uma taxa de $8^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ e, em seguida, numa taxa de $4^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ elevada até 230°C e mantendo-se constante durante 3 minutos, total da corrida de 17 minutos. O fluxo de gás utilizado de $1,5 \text{ mL.min}^{-1}$. As análises foram realizadas com injetor e detector a temperatura de 230°C e o volume injetado de $1,0\mu\text{L}$ em split de 1:10.

A quantidade de ésteres contida nas amostras foi caracterizada levando em conta os quatro compostos majoritários presentes na amostra, feito assim uma normalização dos mesmos. Padrões autênticos foram injetados para a quantificação de ésteres conduzida através dos compostos majoritários presentes na amostra. As análises cromatográficas foram realizadas de acordo com a norma Europeia (EN 14105) estabelecida para avaliação de ésteres.

3.5 Planejamento Experimental

O planejamento experimental foi construído a partir da explanação das variáveis envolvidas no processo. Estas variáveis foram apresentadas anteriormente e serão descritas nesta seção de forma mais detalhada a seguir.

Porém, com base na literatura, a pressão não apresentou efeito significativo durante todo o processo para nenhuma faixa experimental estudada. Mas, observou-se que a partir do estudo cinético realizado no processo de extração houve um efeito pronunciado das seguintes

variáveis: Temperatura, vazão de solvente e tipos de solvente. Isto ficou evidenciado nos estudos experimentais realizados por Jesus *et al.* 2013.

Desta forma, este estudo cinético da extração da palma apresentou-se como ferramenta útil na determinação da faixa de trabalho das variáveis (temperatura e vazão de solvente) para todo o processo. Essas condições experimentais são apresentadas na Tabela 6. Cabe ressaltar que foram usados dois tipos de solventes etanol e metanol.

Tabela 6: Condições experimentais de extração da palma na pressão de 15 MPa.

Experimento	Temperatura (°C)	Vazão (mL.min ⁻¹)
1	40	1
2	60	1
3	40	3
4	60	3
5	40	1
6	60	1

Com base nesse estudo cinético, é possível obter o rendimento de óleo de dendê em diferentes tempos de extração e conseqüentemente o seu rendimento final. Essa informação é de grande valia para estudos futuros no processo de integração das unidades, pois o rendimento é um fator determinante para os cálculos das razões molares óleo:álcool na carga do reator.

Já no processo integrado de extração e produção de biodiesel, estimou-se um estudo da vazão de solvente de 0,3 até 5 mL.min.⁻¹ em função do tempo de residência desejado no reator de transesterificação, afim de otimizar o processo. Dessa forma, o tempo de residência é inversamente proporcional a vazão. A Tabela 7 evidencia as diferentes vazões estabelecidas nos experimentos, à medida que a vazão aumentava o tempo de residência diminuía com tempo de residência de 60 minutos, esse fato é atribuído pelo tempo adotado de extração durante o estudo cinético seguindo o tempo de residência.

A variável temperatura foi investigada entre 250 a 350 °C (Silva e Oliveira, 2014). Observou-se que nas temperaturas abaixo de 250 °C a reação de transesterificação ocorre parcialmente (não ocorre formação de ésteres). Nas temperaturas acima de 350 °C pode ocorrer à degradação dos ésteres. Nota-se que o estudo da temperatura prevaleceu nos experimentos 1 até o 10 (Tabela 7), sendo que após a realização dos experimentos optou-se por trabalhar em um range menor de temperatura (275 – 325 °C) observando que a unidade experimental estava apta a essas condições.

As razões molares entre óleo e etanol estudadas foram de 1:4, 1:12, 1:25, 1:43, 1:66 e 1:121, e óleo e metanol de 1:60, sendo que optou-se pela utilização do etanol por ser um solvente menos agressivo para o ambiente (Tabela 7).

Conforme mostrado na Tabela 7, em estudos prévios feitos pelo mesmo grupo de pesquisa do Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais identificaram-se as variáveis que mais interferem no processo para serem testadas na unidade integrada de extração de óleo e produção de biodiesel. Testes em diferentes temperaturas, razão molar e vazão de solvente com a pressão fixa de 15 MPa, estão apresentados na Tabela 7 uma relação de testes operacionais realizados na unidade integrada.

Na Tabela 7 vale ressaltar que nos experimentos de 1 a 20, utilizou-se apenas solvente etanol em diferentes vazões, temperaturas e razões molares pré-estabelecidas, a escolha do solvente foi proposital, em virtude de que o etanol é um biocombustível e que é produzido em grande escala no Brasil, fatores que são primordiais para a produção de biodiesel.

Nos experimentos do 21 ao 29 (Tabela 7), foi utilizado propano como co-solvente cujo objetivo principal foi modificar a razão molar entre o óleo e o etanol no sistema. Para fins de estudo de diferentes solventes foi empregado o metanol para uma comparação na conversão a ser obtida de ésteres.

Tabela 7: Condições experimentais de trabalho na unidade de processo integrado na pressão constante de 15 MPa.

Experimentos	Variáveis		
	Tempertura (°C)	Vazão (mL.min.)	Razão Molar (óleo:Álcool)
1	250	1,0 Etanol	1:25
2	275	1,0 Etanol	1:25
3	300	1,0 Etanol	1:25
4	325	1,0 Etanol	1:25
5	350	1,0 Etanol	1:25
6	250	0,5 Etanol	1:66
7	275	0,5 Etanol	1:66
8	300	0,5 Etanol	1:66
9	325	0,5 Etanol	1:66
10	350	0,5 Etanol	1:66
11	300	0,3 Etanol	1:121
12	325	0,3 Etanol	1:121
13	300	0,7 etanol	1:43
14	325	0,7 etanol	1:43
15	300	2,0 Etanol	1:25
16	325	2,0 Etanol	1:25
17	300	3,0 Etanol	1:25
18	325	3,0 Etanol	1:25
19	300	5,0 Etanol	1:25
20	325	5,0 Etanol	1:25
21	275	0,3 Propano + 0,7 Etanol	1:12
22	300	0,3 Propano + 0,7 Etanol	1:12
23	325	0,3 Propano + 0,7 Etanol	1:12
24	275	0,5 Propano + 0,5 Etanol	1:7
25	300	0,5 Propano + 0,5 Etanol	1:7
26	325	0,5 Propano + 0,5 Etanol	1:7
27	275	0,7 Propano + 0,3 Etanol	1:4
28	300	0,7 Propano + 0,3 Etanol	1:4
29	325	0,7 Propano + 0,3 Etanol	1:4
30	250	1,0 Metanol	1:60
31	275	1,0 Metanol	1:60
32	300	1,0 Metanol	1:60

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na primeira seção deste capítulo estão os dados obtidos da extração de óleo de palma, bem como os rendimentos em óleo utilizando os solventes etanol e metanol em meio pressurizado. Através do rendimento da reação calculou-se a razão molar de óleo e álcool presente na condição experimental em estudo que foi na vazão de 1 e 3 mL.min⁻¹ de solvente. Esses cálculos de razão molar serão úteis na alimentação do reator de transesterificação quando se estuda a variável razão molar da reação. Na seção seguinte realizou-se uma série de condições experimentais na unidade integrada de extração de óleo e produção de biodiesel no qual realizou-se um estudo das variáveis temperatura, razão molar, vazão de solvente, uso de co-solvente e diferentes solventes na conversão de ésteres obtido, avaliando a unidade experimental de extração de óleo e produção direta de biodiesel.

4.1 *Extração de Óleo de Palma*

As extrações foram realizadas de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 3, o dendê foi colhido, seco, moído e peneirado, em seguida inserido em recipientes adequados e em ambiente propício para não sofrer nenhum tipo de alteração até o momento das extrações. O teor de água presente na amostra da polpa de dendê foi de 2,66 ±0,2 % e a densidade do óleo de dendê na temperatura de 60 °C foi de 0,8935 g/cm³. O extrator foi preenchido com uma massa de aproximadamente 25 gramas da matéria prima, a polpa do dendê, e por fim iniciou-se o processo de extração mantendo a temperatura e pressão conforme o planejamento experimental.

4.1.1 *Estudo Cinético de Extração*

A Tabela 8 mostra as condições experimentais de extração de óleo de palma com seus rendimentos respectivos. Os experimentos de 1 a 4 foram realizados usando o solvente etanol e, os experimentos 5 e 6 com o solvente metanol. Pelos rendimentos demonstrados ficou evidente que o etanol foi o solvente que apresentou maior rendimento que o metanol nos

testes de extração realizados, frente a temperatura a condição de 60 °C teve um rendimento superior que a temperatura de 40 °C em ambos os solventes estudados.

Tabela 8: Condições experimentais de extração de óleo de palma com os rendimentos obtidos a pressão de 15 MPa.

Experimentos	Temperatura (°C)	Solvente	Vazão (mL.min ⁻¹)	Rendimento (%)
1	40	Etanol	1	68
2	60	Etanol	1	76
3	40	Etanol	3	71
4	60	Etanol	3	79
5	40	Metanol	1	35
6	60	Metanol	1	42

Os experimentos de extração de óleo de palma desenvolvidos pelos diferentes solventes forneceram informações importantes para o estudo cinético posteriormente investigado. O estudo cinético serviu como base para os cálculos da razão molar dos reagentes para a alimentação no reator de transesterificação.

No estudo cinético, alimentou-se o extrator com a palma e pressurizou-se o sistema com a temperatura de extração otimizada de 60°C. Enquanto que na válvula de saída do extrator coletou-se o óleo até a extração não apresentar mais óleo na saída da válvula do extrator. Durante o processo de extração, foram coletadas amostras de óleo em tempos diferentes utilizando-se frascos âmbar com massa conhecida e, em seguida foram realizadas as pesagens dos mesmos. A partir do somatório dessas massas, em diferentes tempos de coleta, foi construído um gráfico da curva cinética de rendimento versus solvente gasto, o qual pode ser verificado na Figura 15.

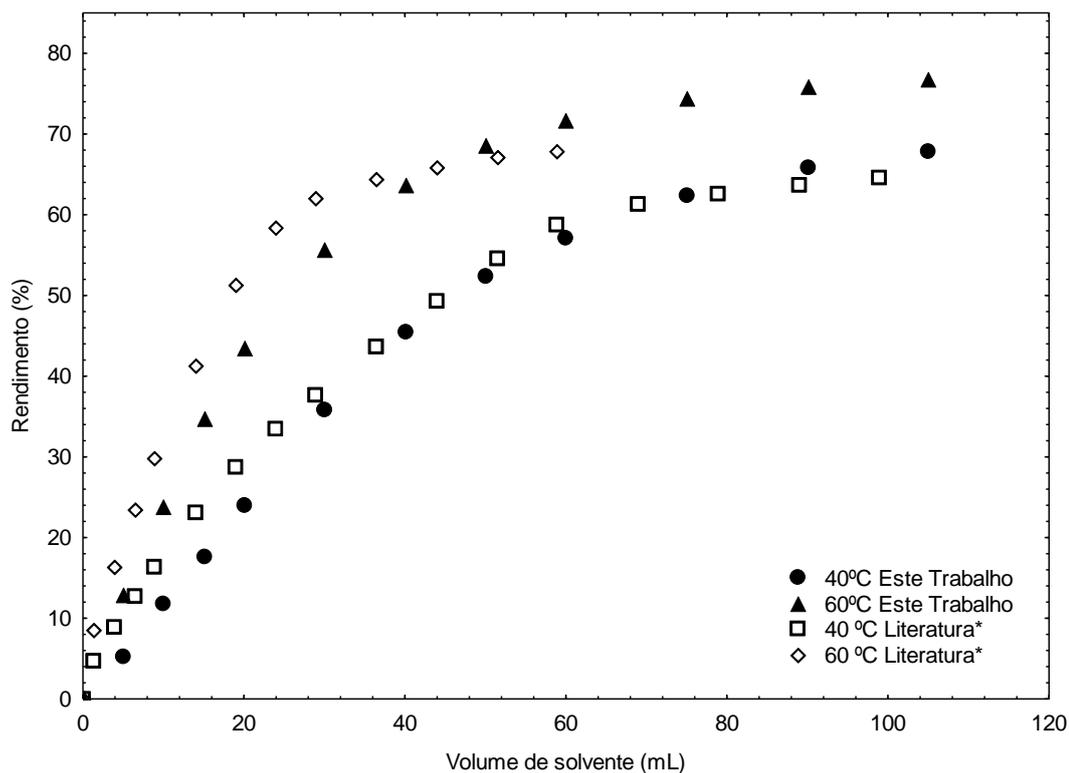


Figura 13: Comparação da cinética de extração do óleo da palma, com *Jesus *et al.*, 2013 na T= 40 e 60 °C e P= 15 MPa.

A partir dos estudos de cinética de extração desenvolvidos anteriormente pelo grupo de pesquisa (Jesus *et al.*, 2013), foi possível identificar que dependendo do solvente utilizado, assim como da temperatura, a cinética pode ser alterada. Este fato indica que é possível controlar a quantidade de matéria prima a ser adicionado na etapa de produção de biodiesel, fato importante na alimentação do reator de transesterificação. Para constatar a reprodutibilidade da unidade experimental de extração de óleo em altas pressões, a Figura 15, representa as curvas cinéticas obtidas neste estudo comparando com dados da literatura e prova que a mesma reproduz os dados com uma tendência satisfatória, usando as mesmas condições de trabalho de temperatura, pressão, fluxo de solvente e matéria prima.

A Tabela 9 apresenta o rendimento das cinéticas de extração e a massa de etanol e óleo em cada frasco após a extração.

Tabela 9: Rendimento em óleo das extrações realizadas com solvente etanol, pressão de 15 MPa, vazão de 1 mL.min.⁻¹ e nas temperaturas de 40 e 60 °C.

Volume de Etanol (mL)	Temperatura 40 °C			Temperatura 60 °C	
	Massa do Etanol (g)	Massa do óleo (g)	Rendimento (%)	Massa do óleo (g)	Rendimento (%)
0	0	0	0	0	0
5	3,63	1,32	5,29	3,22	12,86
10	7,26	2,95	11,78	5,99	23,94
15	10,89	4,43	17,70	8,70	34,78
20	14,52	6,02	24,06	10,88	43,49
30	21,78	9,00	35,93	13,94	55,72
40	29,05	11,41	45,60	15,96	63,78
50	36,31	13,12	52,41	17,18	68,68
60	43,57	14,33	57,25	17,94	71,71
75	54,46	15,62	62,39	18,63	74,48
90	65,35	16,49	65,89	19,01	75,99
105	76,25	17,02	68,00	19,24	76,91

Na Tabela 9, está representado as massas de solvente e soluto na saída do extrator. Pode-se observar que o rendimento de óleo do experimento a 60 °C, nos primeiros 30 mL de solventes (etanol) gastos, equivalem há um rendimento de aproximadamente 70% de óleo do total da extração que foi de 76% obtidos na extração normal, mostra que a perda de óleo no resíduo é menor que 10%, esse resíduo pode ser reaproveitado para outras finalidades. A massa do etanol foi calculada através da densidade multiplicado pelo volume de solvente gasto de acordo com a Eq. 1 página 25.

A Figura 16, mostra condições das cinéticas de extração realizadas com seus respectivos rendimentos obtidos usando etanol como solvente, as variáveis investigadas foram a vazão de solvente de 1 e 3 mL.min.⁻¹, e a temperatura de 40 e 60 °C, mantendo a pressão constante de 15 MPa.

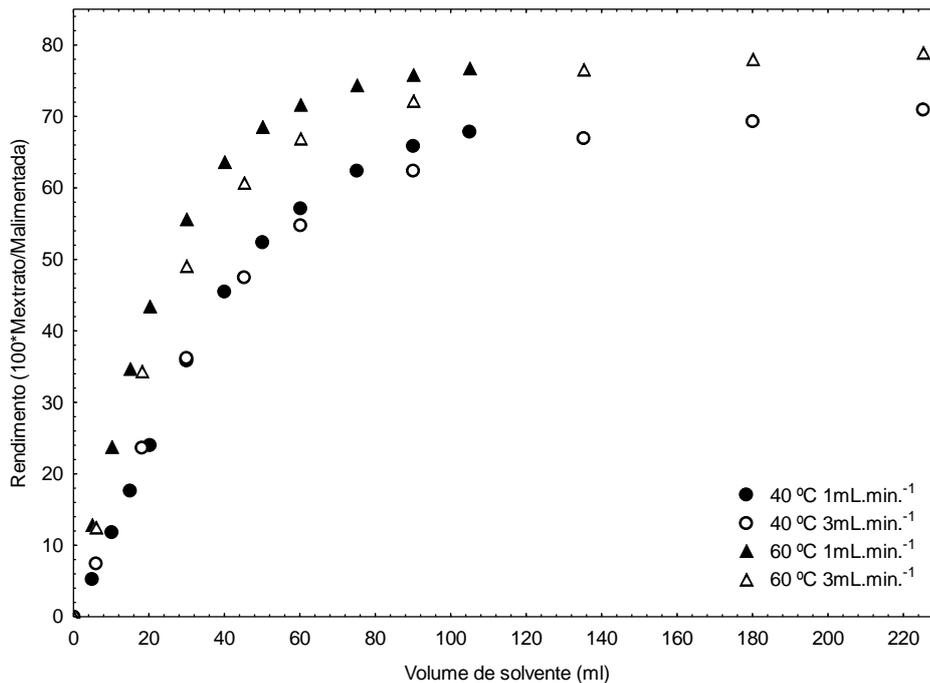


Figura 14: Curva cinética de extração de óleo de palma com solvente etanol, na pressão de 15 MPa e temperatura de 40 e 60 °C respectivamente e vazão de 1 e 3 mL.min⁻¹.

Como a condição experimental de extração de óleo e produção de biodiesel é semi-contínuo, este estudo da cinética identificou a melhor condição de extração para adotar como referência para todas as condições desenvolvidas no presente trabalho. A cinética com maior rendimento em óleo e com melhor linearidade foi adotada para os próximos estudos, a temperatura de 60 °C e vazão de 1 mL.min.⁻¹ na pressão de 15 MPa.

A vazão de solvente não apresentou efeito significativo ao longo da cinética de extração, somente a temperatura teve um efeito sobre o rendimento, sendo que a temperatura de 60 °C propiciou um rendimento maior sobre a curva de 40 °C.

Um fator importante no processo de obtenção do óleo é a cinética de extração, pois o conhecimento desta operação permite saber o que ocorre em nível molecular durante a reação, possibilitando, aumentar o rendimento e otimizar as condições experimentais para o desenvolvimento de processos mais eficientes.

Definidas as condições experimentais iniciais com o solvente etanol partiu-se para o estudo cinético com o solvente metanol. A Figura 17, mostra o gráfico de rendimento de óleo versus volume de solvente gasto na pressão de 15 MPa, vazão de solvente de 1 mL.min.⁻¹ e nas temperaturas de 40 e 60 °C. Comparando os dados entre metanol e etanol, verifica-se rendimento maior quando trabalhou-se na temperatura de 60 °C para ambos os solventes, mas que o etanol teve um rendimento maior do que com o metanol. Quando se analisa os

solventes, percebe-se que o etanol apresenta vantagem no rendimento de óleo frente ao metanol, o óleo provindo da extração com solvente etanol é rico em triglicerídeos, devido que as propriedades do etanol como solvente serem melhores do que o solvente metanol que na composição do óleo encontra-se além dos triglicerídeos gomas e ceras não desejáveis para a reação de transesterificação (Sun *et al.*, 2014).

Nos métodos de extração convencionais como a prensagem e a extração com solvente hexano, há muita perda de óleo no resíduo, tornando-os pouco atrativos além do que o solvente hexano é tóxico, e necessita de uma unidade de recuperação do mesmo para a reutilização e, os resíduos gerados agredem o meio ambiente. O método utilizando fluidos pressurizados além de não gerar resíduos ao ambiente a quantidade utilizada de solvente é muito menor e os solventes utilizados são solventes produzidos a partir de tecnologias limpas como exemplo o etanol. Os álcoois apresentam vantagens em relação à toxicidade, sendo atrativas do ponto de vista ambiental e quando utilizados nas extrações de óleos vegetais com altas pressões e moderadas temperaturas obtém-se rendimento interessantes sobre uma série de oleaginosas.

O etanol de maneira mais específica é produzido por via biotecnológica, não gera resíduos tóxicos, seu grau de inflamabilidade é intermediária e é considerado seguro para a saúde humana. Do ponto de vista econômico e etanol apresenta vantagens por ser produzido em larga escala no Brasil e pode ser facilmente recuperado para reutilização no processo (Zagonel *et al.*, 2004).

Na Figura 17, há uma comparação das curvas de extração usando o etanol e o metanol como solventes, e, explicita que o etanol demonstra um melhor rendimento em óleo.

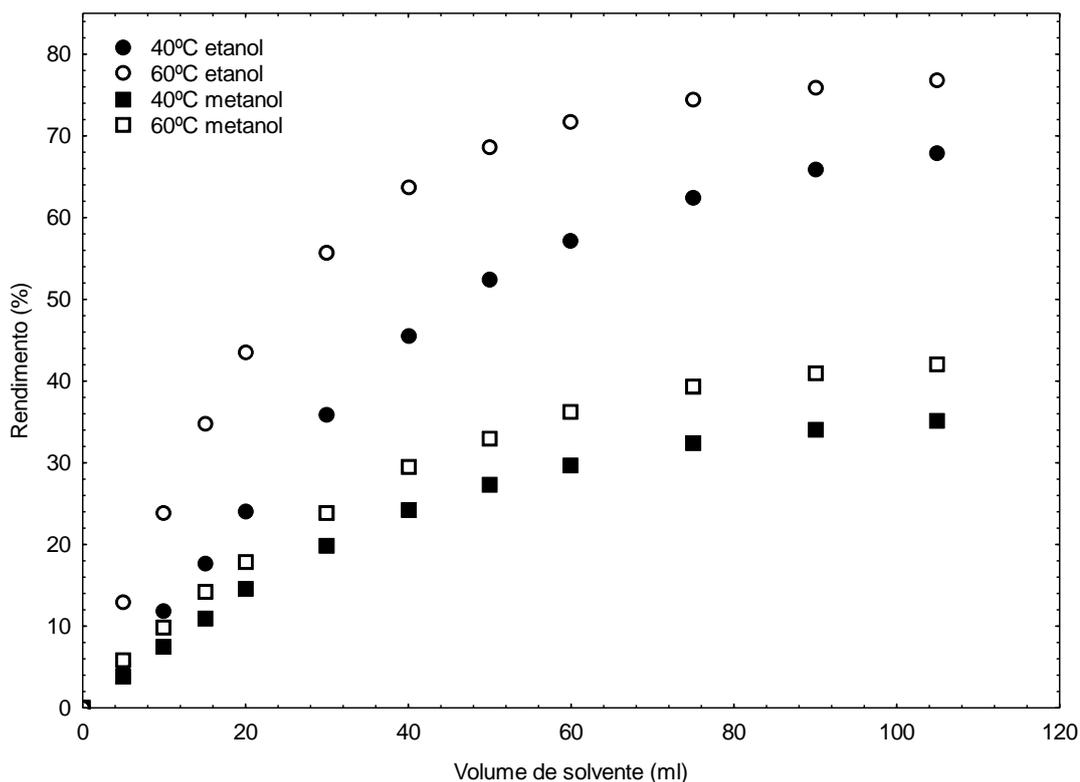


Figura 15: Curva cinética das extrações de óleo de palma utilizando etanol e metanol como solventes na pressão de 15 MPa, vazão de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperaturas de 40 e 60°C.

O óleo obtido na extração via solvente etanol mostrou ser mais rico em triglicerídeos em relação ao obtido com solvente metanol, apresenta um aspecto claro e ausência de gomas, já o óleo extraído com solvente metanol é mais opaco e com presença de gomas. Em função do etanol representar a melhor opção, trabalhou-se com este solvente na extração e produção de ésteres no processo integrado. Conforme (Zaidul *et al.*, 2006; Garmus *et al.*, 2014; Herrero *et al.*, 2006), o etanol é vantajoso como solvente de óleos vegetais quando empregado como líquido pressurizado, pois a capacidade de solvatação no óleo aumenta.

4.2 Estudo da Razão Molar

Com os dados da Tabela 8 e as curvas da Figura 17, foi possível fazer uma avaliação afim de diminuir as variáveis de trabalho, identificando uma condição específica para a primeira etapa que é extração do óleo. A condição de extração estabelecida foi à temperatura de 60 °C, a pressão de 15 MPa e uma vazão de solvente de $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para ambos os solventes etanol e metanol.

Na Figura 18, estão os resultados do rendimento de óleo nos primeiros 30 minutos de extração com os solventes, etanol e metanol calculada na condição de extração definida. Como o rendimento em óleo foi satisfatório nos primeiros 30 minutos, estabeleceu-se esse tempo de extração para a alimentação do reator de transesterificação. Percebeu-se uma tendência linear dos dados nesse intervalo de tempo de extração obtendo um coeficiente de correlação para o etanol de 0,98 e para o metanol 0,95 aproximadamente.

A razão molar do óleo foi calculada após a informação do rendimento obtido pela cinética de extração (Tabela 9), onde encontrou-se a densidade do óleo e a massa molecular dos compostos. Calculou-se o número de mols do óleo, e com o número de mols foi possível determinar a razão molar entre o óleo e o álcool na saída do extrator, visto que o número de mols de álcool na saída do reator é conhecido, calculado conforme a Equação 2.

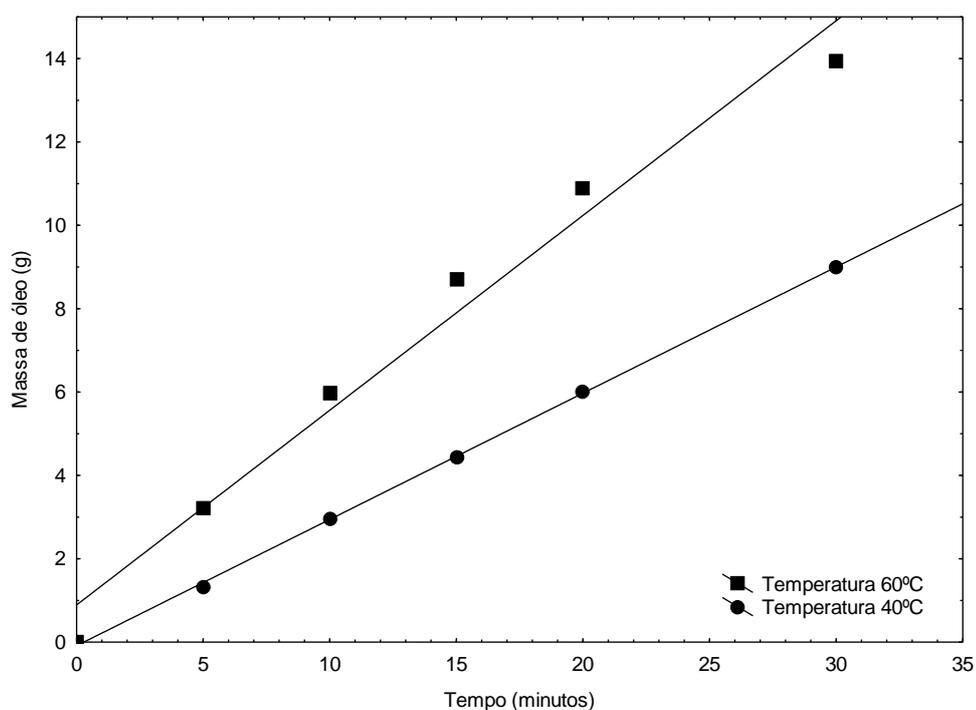


Figura 16: Comportamento da massa molar no decorrer da extração de óleo de palma, na pressão de 15 MPa, temperatura de 40 e 60°C e vazão de 1 mL.min.⁻¹ de etanol.

A Tabela 10, demonstra os cálculos da razão molar realizados nas respectivas condições experimentais de extração, a partir da razão molar média obtida nos cálculos anteriores, a vazão investigada de 0,3 até 5 mL.min.⁻¹ com suas respectivas razões molares nas temperaturas de 40 e 60 °C, com metanol e etanol na pressão de 15 MPa. Estes cálculos de razão molar foram feitos no decorrer do tempo de extração, foi fixado um tempo de 30

minutos de extração, onde nesse tempo de acordo com a Figura 18 a massa de óleo extraída apresentou efeito próximo da linearidade com o tempo de extração, em que a massa de óleo extraída é praticamente constante nas condições de extração reproduzidas. Para o estudo de vazões diferentes impostas pelo deslocamento de solvente da bomba 1 e feita a correção pela bomba 2, foi possível chegar aos resultados de razões molares em que varia a vazão de 0,3 a 1 mL.min.⁻¹.

Tabela 10: Razão molar do etanol e do metanol em diferentes vazões, nas condições de extração estudadas.

Vazão (mL.min. ⁻¹)	Razão Etanol 40 °C	Razão Etanol 60 °C	Razão Metanol 40 °C	Razão Metanol 60 °C
1	49	25	78	60
0,9	56	30	89	68
0,8	65	36	102	79
0,75	71	39	110	85
0,7	77	43	119	93
0,6	92	53	141	111
0,5	114	67	173	136
0,4	139	82	208	174
0,3	201	122	299	237

A partir da vazão maior do que 1 mL.min.⁻¹ a razão molar de óleo:álcool, permanece a mesma, a diferença é a quantidade de álcool em excesso na reação, sendo que o solvente adicionado para os experimentos com vazão de 1 mL.min.⁻¹ e acima dessa vazão o álcool foi pressurizado pela bomba 1 passando pelo extrator e conseqüentemente alimentando o reator de transesterificação. A reação de transesterificação a alta pressão necessita da utilização de álcool em proporção maior que o óleo direcionando assim a reação para a formação de produto.

4.3 Perfil Químico dos Extratos

A composição química do óleo de dendê apresentado foi estudada por (Jesus *et al.*, 2013). O perfil químico da amostra de óleo de dendê tem como composição: Láurico 0,3%; Mirístico 0,7; Palmítico 42,3%; Esteárico 4,7 %; Oleico 35,5%; Linoleico 9,4 %; Linolênico 0,4%. Verificou-se que a composição do óleo não muda quanto a diferentes coletas no ano, sendo que as amostras foram coletadas com a mesma variedade e na mesma região para este estudo, por conseqüência disso não houve a necessidade da caracterização química do óleo de dendê.

4.4 Produção de Biodiesel de Óleo de Palma

A partir de testes iniciais de operação e reprodutibilidade da unidade integrada de extração e produção de biodiesel *in situ*, foram feitos testes da seguinte maneira: primeira etapa de testes variando a temperatura, mantendo constante a vazão e a pressão. As temperaturas investigadas variaram de 250 a 350°C, com intervalo de 25°C entre as mesmas. À segunda etapa é o estudo variando a razão molar de óleo e álcool e estabelecendo as temperaturas mais favoráveis para a produção de biodiesel. Variou-se a vazão de solvente de 0,3 a 5 mL.min.⁻¹ com o processo integrado essa variação de vazão iniciou-se já no processo de extração. A pressão se manteve fixa em todas as condições experimentais realizadas. Solventes utilizados, etanol e metanol, foram ao mesmo tempo solventes e reagentes na produção de ésteres e o propano utilizado como co-solvente.

Os rendimentos de ésteres foram analisados por cromatografia em fase gasosa em que identificou-se os compostos presentes na amostra em maior quantidade que são: palmitato, oleato, linoleato e estearato, feito uma normalização na conversão de ésteres presentes em cada amostra a ser injetada, usado o heptadecanoato de metila como padrão interno na injeção das amostras.

4.5 Validação da Unidade Experimental

Para validar a unidade experimental montada, reproduziu-se dados experimentais da literatura, os quais conduziram estudos de produção de biodiesel com o óleo de palma, empregando etanol/metanol pressurizado como solvente/reagente. Os resultados de conversão em éster estão listados na Tabela 11.

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

Temperatura (°C)	Este Trabalho	Literatura *
250	37 ±1,3	20
275	49 ±2,6	30
300	53 ±2,2	54
325	76 ±4,8	70
350	80 ±4,0	97

*Jesus, 2014.

A Figura 19, representa dados deste trabalho comparando com dados da literatura (Jesus, 2014). Os dados experimentais têm uma tendência com os apresentados pela literatura, atingindo valores de conversões semelhantes, demonstrando que a unidade experimental tem

reprodutibilidade. O processo de extração de óleo e produção direta de ésteres consolidou-se apresentando rendimentos relativamente bons de produção de ésteres.

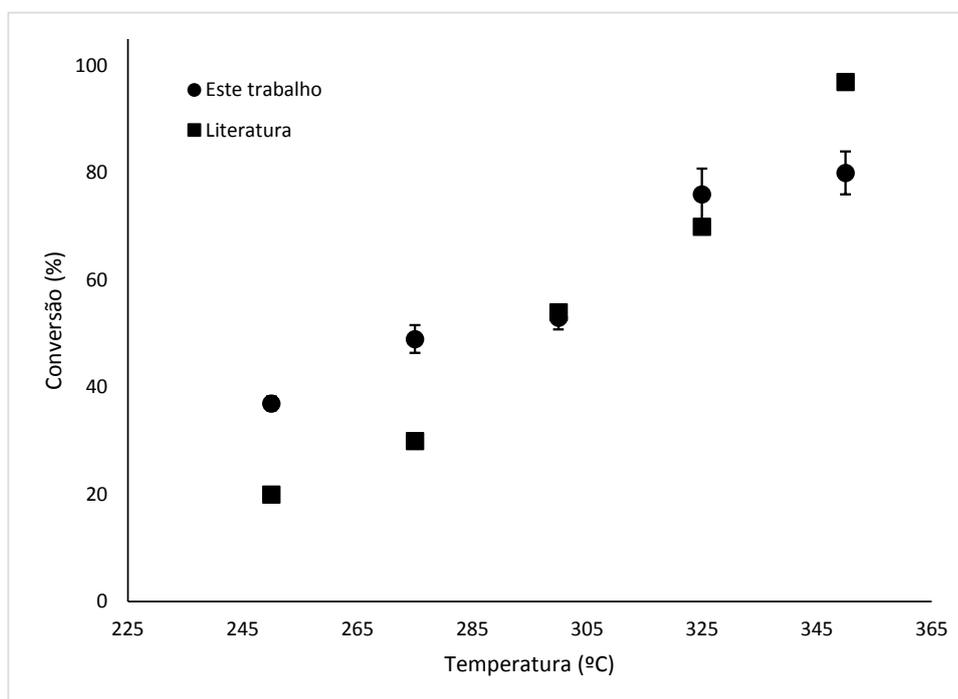


Figura 17: Reprodutibilidade da unidade reacional na conversão em éster, com literatura (Jesus, 2014).

A unidade integrada de extração e produção direta de biodiesel, torna-se uma novidade para o setor de produção de biodiesel no Brasil. As unidades industriais existentes até hoje que produzem biodiesel tem os processos separados, unidade de extração de óleo e unidade de transesterificação e produção de biodiesel, tornando o processo com custo maior de transporte desse óleo de uma unidade para outra, os efluentes gerados são bem maiores, e na etapa de purificação usa-se solventes tóxicos, sendo que no processo integrado algumas etapas deixam de existir no qual torna-se atraente para o mercado de biodiesel essa nova tecnologia.

A Tabela 12 ilustra uma visão geral das condições operacionais usadas neste estudo. A partir dela, verifica-se que foram estudados os efeitos de temperatura, razões molares, vazão e tipo de solvente assim como indicado no Capítulo 3. Além disso, foi determinante para definir as condições operacionais do sistema integrado de extração e produção de biodiesel afim de viabilizar a parte tecnológica.

Tabela 12: Condição experimentais de trabalho na unidade de processo integrado, usando o propano como co-solvente.

Experimentos	Variáveis			Conversão (%)
	Temperatura (°C)	Vazão (mL.min. ⁻¹)	Razão Molar (Óleo: Álcool)	
1	250	1,0 Etanol	1:25	37 ±1,3
2	275	1,0 Etanol	1:25	49 ±2,6
3	300	1,0 Etanol	1:25	53 ±2,2
4	325	1,0 Etanol	1:25	76 ±4,8
5	350	1,0 Etanol	1:25	80 ±4,0
6	250	0,5 Etanol	1:66	19 ±0,7
7	275	0,5 Etanol	1:66	37 ±1,7
8	300	0,5 Etanol	1:66	46 ±1,0
9	325	0,5 Etanol	1:66	69 ±5,4
10	350	0,5 Etanol	1:66	88 ±1,5
11	300	0,3 Etanol	1:121	69 ±8,0
12	325	0,3 Etanol	1:121	68 ±4,5
13	300	0,7 etanol	1:43	49 ±1,0
14	325	0,7 etanol	1:43	71 ±5,2
15	300	2,0 Etanol	1:25	66 ±3,0
16	325	2,0 Etanol	1:25	73 ±6,6
17	300	3,0 Etanol	1:25	59 ±3,0
18	325	3,0 Etanol	1:25	57 ±3,0
19	300	5,0 Etanol	1:25	35 ±3,0
20	325	5,0 Etanol	1:25	48 ±3,0
21	275	0,3 Propano + 0,7 Etanol	1:12	20 ±2,0
22	300	0,3 Propano + 0,7 Etanol	1:12	44 ±3,0
23	325	0,3 Propano + 0,7 Etanol	1:12	63 ±3,0
24	275	0,5 Propano + 0,5 Etanol	1:07	41 ±5,0
25	300	0,5 Propano + 0,5 Etanol	1:07	53 ±5,0
26	325	0,5 Propano + 0,5 Etanol	1:07	55 ±3,0
27	275	0,7 Propano + 0,3 Etanol	1:04	37 ±2,0
28	300	0,7 Propano + 0,3 Etanol	1:04	39 ±2,0
29	325	0,7 Propano + 0,3 Etanol	1:04	53 ±2,0
30	250	1,0 Metanol	1:60	38 ±1,2
31	275	1,0 Metanol	1:60	67 ±1,7
32	300	1,0 Metanol	1:60	92 ±2,3

Após a construção da Tabela 12, foi investigada o efeito da temperatura selecionando-se os experimentos 1 ao 5 em uma vazão de 1mL.min⁻¹ na razão molar igual a 1:25, e também selecionou-se os experimentos 6 ao 10 com uma vazão de 0,5 mL.min⁻¹ em uma razão molar de 1:66. Para o efeito da vazão, foi usado os experimentos 3, 15, 17 e 19 em uma temperatura constante de 300°C e os experimentos 4, 16, 18 e 20 na temperatura de 325°C na mesma razão molar (1:25). Já o efeito da razão molar foi indicado os experimentos 3,8 11 e 13 (temperatura igual a 300°C) e os experimentos 4,9 12 e 14 (temperatura igual a 325°C) na

mesma vazão ($1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). O desvio padrão dos experimentos 1 ao 10 pelas médias das duplicatas de amostras experimentais, do experimento 11 ao 32 foram realizadas análises em duplicata da parte de cromatografia calculado pela média obtida das análises cromatográficas de conversão de ésteres.

A variável pressão não foi pronunciada neste trabalho, mantendo-se fixa em 15 MPa. A partir das análises reacionais definidas por (Jesus, 2014), mostrou que a pressão não tem influência significativa na conversão de ésteres. SRIVASTAVA E PRASAD, (2000) acreditam que na reação de transesterificação inicialmente ocorra um sistema líquido bifásico por parte dos reagentes. À medida que a formação de ésteres ocorre, os mesmos atuam como um solvente mútuo para os reagentes, formando assim um sistema monofásico, pela temperatura e pressão do sistema. Portanto, sugere-se que a variação de pressão não influencia significativamente no meio reacional a partir de um valor mínimo de pressão onde os reagentes fiquem homogêneos dentro do reator.

4.6 Efeitos da Temperatura na conversão de ésteres

Como mostrado na seção anterior, esse tópico aborda o efeito da temperatura no sistema nas razões molares de 1:25 e 1:66 de óleo:álcool (Figura 20). Observa-se que o incremento da temperatura gerou aumento na conversão de ésteres.

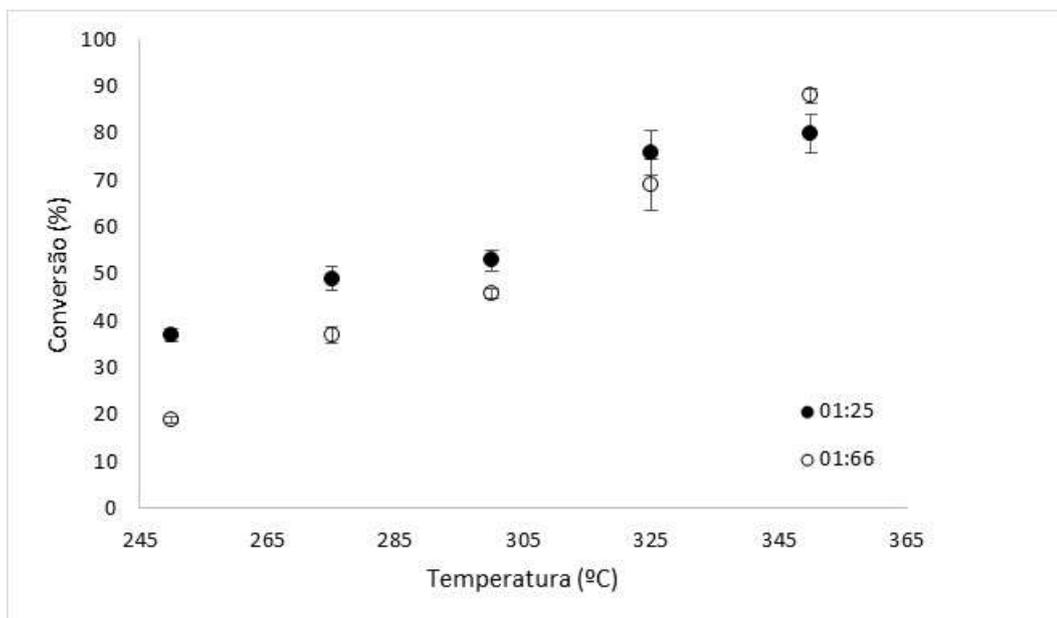


Figura 18: Gráfico do rendimento de ésteres em função de diferentes temperaturas nas razões molares de 1:25 e 1:66 de óleo:álcool.

A temperatura é a variável que é mais influente nas conversões de ésteres alcançadas. O efeito da temperatura sobre a reação de produção de biodiesel em meio pressurizado é bem documentado na literatura, indicando um contínuo acréscimo da conversão com o incremento desta variável (Cong *et al.*, 2012; Micic *et al.*, 2014). 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, usando etanol como solvente em meio pressurizado, pode ser observado um contínuo incremento da conversão em ésteres com a temperatura dentro da faixa experimental investigada.

A Figura 20 ainda confirma que, à medida que a temperatura aumenta a conversão de ésteres também aumenta dentro de uma determinada faixa de temperatura. De acordo com a literatura temperaturas maiores que 350 °C, podem causar degradação de ésteres pelo craqueamento térmico reduzindo o teor de ésteres, dependendo do tempo de residência do reator devido a temperaturas muito elevadas (Marulanda *et al.*, 2010).

4.7 Efeito da Razão Molar na Conversão de Ésteres

O efeito da razão molar é evidenciado pela Figura 21 a qual mostra as conversões de ésteres em diferentes razões molares entre 1:4 a 1:121 de óleo:álcool, esse estudo foi feito nas temperaturas de 300 e 325 °C.

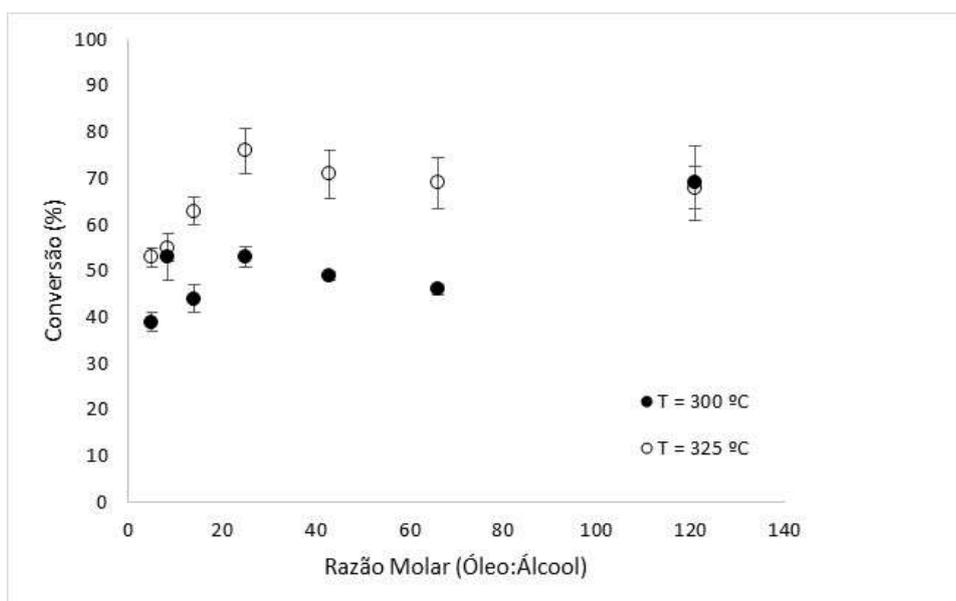


Figura 19: Gráfico da conversão de ésteres em função da razão molar nas temperaturas de 300 e 325 °C.

A análise da razão entre óleo:álcool resultante da extração, indicou que a razão em estudo é de 1:4 a 1:121 (óleo:álcool em base molar). Estes valores foram verificados considerando as etapas da extração onde havia remoção de óleo da matéria prima.

Nota-se que para ocorrer a reação de transesterificação em meio pressurizado na ausência de catalisadores, é necessário no mínimo três moléculas de álcool para uma de óleo, dessa maneira é proposital que haja um excesso de álcool para que a reação force a formação de produto. Esse excesso de álcool depositado na entrada do reator têm um limite de favorecimento na conversão de ésteres, a partir de certa quantidade de álcool em excesso influência de maneira negativa diminuindo a conversão.

Os estudos realizados para avaliar o efeito da razão molar óleo:álcool, foram na faixa de 1:4 até 1:121 e indicaram, que esta variável apresentou efeito maior de conversão em éster nas razões próximas de 1:25 a 1:35 de óleo:álcool. THINNAKORN e TSCHEIKUNA, (2014) deixa explícito que a razão de óleo e álcool tem um ponto ótimo na conversão em produto dependendo do solvente usado como reagente.

4.8 Efeito de Vazão na Conversão de Ésteres

A Figura 22 investiga o efeito da vazão de solvente na conversão de ésteres. A vazão está relacionada com o tempo de residência do sistema reacional. A medida que a vazão aumenta o tempo de residência diminui, que conseqüentemente o tempo no qual a amostra passa pelo reator se torna insuficiente para ocorrer a reação de transesterificação, constatando assim, que quanto maior a vazão de solvente estabelecida menor é a formação de ésteres. Somente na vazão de 1 mL.min.⁻¹ e temperatura de 300 °C, a conversão não atendeu as discussões apresentadas.

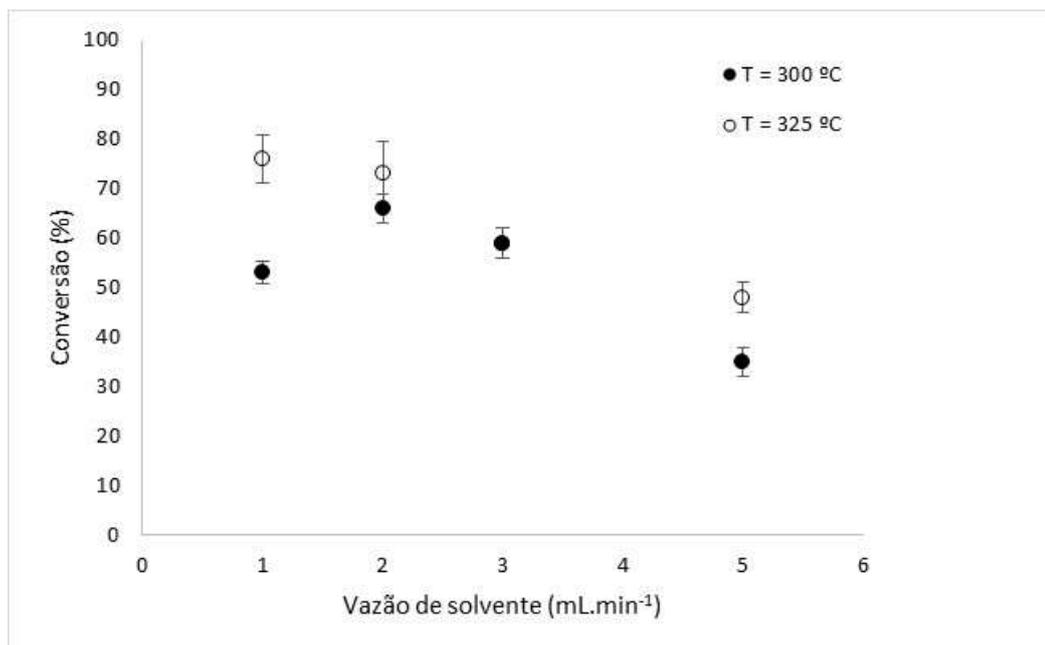


Figura 20: Gráfico de conversão de ésteres em diferentes vazões na temperatura de 300 e 325 °C.

4.9 Efeito de Co-solvente na Conversão de Ésteres

A Figura 23 mostra o estudo realizado com o uso do propano como co-solvente. Essa estratégia foi usada para variar a razão molar de óleo:álcool nas vazões menores que 1 mL.min⁻¹, onde o fluxo do propano foi de 0,3, 0,5 e 0,7 mL.min⁻¹ compensando com etanol para somar a vazão de 1 mL.min⁻¹, na entrada do extrator, diminuindo assim, a razão molar de óleo e álcool, as temperaturas investigadas foram de 275, 300 e 350°C para os testes usando solvente etanol e co-solvente o propano.

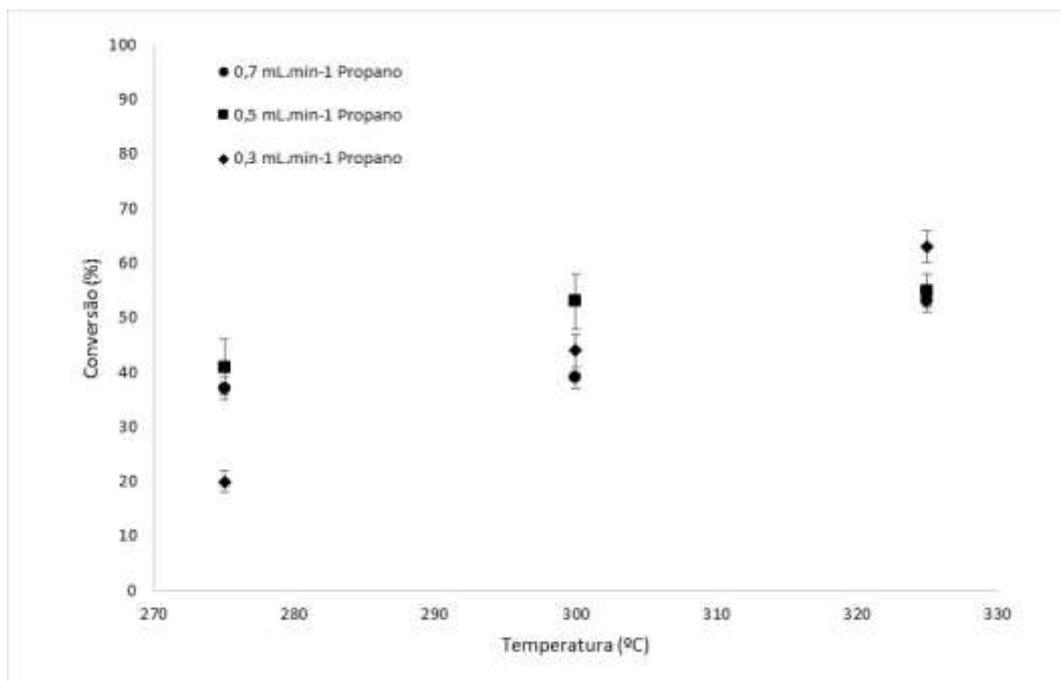


Figura 21: Gráfico de conversão de ésteres em diferentes vazões de co-solvente propano na temperatura de 275, 300 e 325 °C.

As conversões maiores foram obtidas nas maiores temperaturas investigadas nos diferentes fluxos de propano, mas, dentro das condições experimentais investigadas não houve diferença significativa entre elas.

O processo integrado, unidade de extração de óleo e produção de biodiesel a alta pressão permite, a utilização de co-solvente como também a utilização de líquidos e gases pressurizados separadamente, tornando-se vantajoso até com relação ao processo de produção de biodiesel *in situ*, no qual a literatura cita que é um processo melhorado, mas que, necessita de um pré-tratamento da matéria prima e na maioria dos métodos emprega a combinação do método de esterificação e transesterificação no mesmo processo (Patil *et al.*, 2013; Im *et al.*, 2015).

Nos experimentos com uso de co-solvente, pode ser visto que o rendimento não foi satisfatório com diferentes vazões de propano e etanol, vale ressaltar que o uso do propano teve o objetivo de alterar a razão óleo:álcool, a literatura reporta que há necessidade de maior quantidade de álcool para que a reação de transesterificação a alta pressão favoreça a formação de produto devido à ausência da utilização do catalizador (Tan *et al.*, 2010; Thinnakorn e Tscheikuna, 2014).

4.10 Efeito de Diferentes Álcoois na Conversão de Ésteres

Segundo Coniglio *et al.*, (2014), a estrutura química do álcool também interfere na reação de transesterificação, o processo ocorre preferencialmente com álcoois de baixo peso molecular ou constituídos por cadeias alquílicas menores, tais como metanol e etanol. Convencionalmente a produção de biodiesel metílico está mais consolidada em virtude das características físico-químicas do metanol, que apresenta cadeia mais curta e maior polaridade, assim como pela maior facilidade na separação das fases do produto da reação de transesterificação (Ciou e Su, 2016).

A Figura 24 mostra a conversão de ésteres por diferentes álcoois usados na reação de produção de biodiesel.

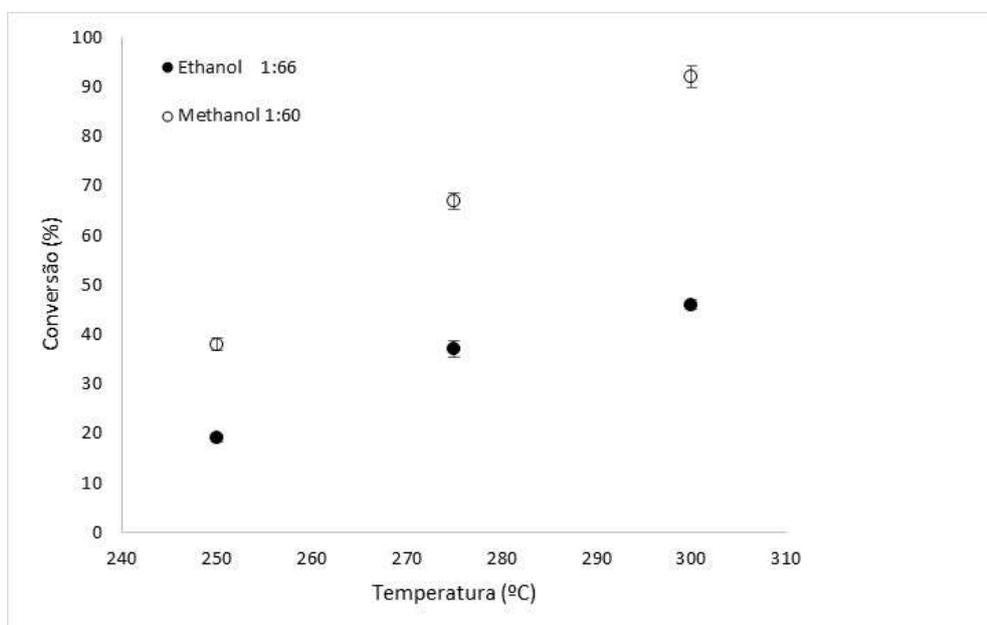


Figura 22: Gráfico de conversão de ésteres com diferentes solventes.

As condições experimentais de conversão de ésteres mostrada na acima foram realizados afim de verificar a influência do tipo de álcool sobre a conversão final de ésteres. A temperatura empregada variou de 250, 275 e 300 °C, mantendo-se a pressão fixa de 15 MPa. Pode-se perceber que o estudo do comportamento do etanol frente ao metanol, afim de verificar o rendimento e o comportamento de cada solvente durante os testes, verificou-se que o etanol demonstrou ter mais afinidade na etapa de extração resultando de maiores rendimentos em óleo e apresenta características vantajosas, solvente não tóxico e é produzido a partir de biomassa caracterizando o mesmo como biocombustível. A produção de biodiesel

pela tecnologia de supercrítica, utilizando o processo integrado busca a produção de biocombustível com o mínimo de efluentes gerados.

Contudo um fator importante que inviabilizam o uso do metanol neste processo verificou-se constantes entupimentos das tubulações na unidade experimental. Acredita-se que tal fato esteja ligado a polaridade do metanol, levando o mesmo a extrair compostos que colaborem com esta circunstância.

A produção de biodiesel tem como pressuposto uma tecnologia limpa que não venha a agredir o meio ambiente, o uso de etanol é mais promissor com relação ao meio ambiente e também pelo Brasil produzir grandes áreas de cana-de-açúcar, biomassa que se obtém o etanol, diminuindo o custo de produção do biodiesel, o metanol é de origem fóssil. Para o trabalho em estudo foi usado o solvente etanol, mesmo que o rendimento frente ao metanol seja menor, porém a tecnologia utilizada é uma tecnologia alternativa que não apresenta agressão ao ambiente.

5. CONCLUSÃO

Foi possível constatar que para a produção de ésteres, a temperatura foi a variável chave no rendimento da reação de produção de biodiesel de óleo de palma, empregando álcoois etanol e metanol pressurizados como solventes. Dentro da faixa experimental investigada, observou-se um contínuo incremento na quantidade de ésteres formada com o aumento da temperatura. Outras variáveis do processo tais como, razão molar óleo:álcool e vazão de solvente também demonstraram efeitos na conversão da reação.

A unidade experimental montada é flexível, podendo-se trabalhar com líquidos pressurizados e com gás usados como solventes. A matéria prima inserida no extrator não necessita passar por pré-tratamento, como os realizados pelos outros métodos de produção de biodiesel “*in situ*”. O efluente gerado da extração é diretamente alimentado no reator de transesterificação mantendo o sistema na mesma pressão de trabalho.

O processo de integração das unidades de extração de óleo de palma e produção direta de biodiesel foi realizado com sucesso empregando fluidos pressurizados. A partir dos resultados obtidos conclui-se que o sistema desenvolvido é uma tecnologia compacta e promissora para a produção de biodiesel em escala industrial, principalmente quando se considera a robustez e escala do processo desenvolvido. A unidade permite o estudo de diferentes variáveis ao mesmo tempo.

5.1 Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros usando essa tecnologia de extração e produção direta de biodiesel a alta pressão temos:

- Acoplar outro extrator no processo, tornando a unidade experimental em fluxo contínuo.
- Usar diferentes tipos de solventes, líquido ou gás, já que a unidade permite o uso dos mesmos e investigar a conversão de ésteres com outros tipos de matéria prima.
- Montar um sistema de automação para as válvulas do sistema.
- Produzir uma unidade em escala piloto, para poder analisar economicamente o uso da mesma em escala industrial.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMONRAT, S.; CHUENKHUAN, T.; SOMJAI, K. Comparison of biodiesel production from crude *Jatropha* oil and Krating oil by supercritical methanol transesterification, *Renewable Energy*, 68, p. 351-355, 2014.
- ANITESCU, G.; DESHPANDE, A.; TAVLARIDES, L. L. Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration, *Energy & Fuels*, 22, p. 1391-1399, 2008.
- ANITESCU G., THOMAS J. B. Fluid properties needed in supercritical transesterification of triglyceride feedstocks to biodiesel fuels for efficient and clean combustion – A review, *The Journal of Supercritical Fluids*, 63, p. 133-149, 2012.
- ANP: Agência Nacional de Petróleo. www.anp.gov.br. Acessado em Abril de 2010.
- ARIAS, M.; PENICHER, I.; YSAMBERTT, F.; BAUZA, R.; Zougagh M.; Ríos, Á. Fast supercritical fluid extraction of low- and high-density polyethylene additives: Comparison with conventional reflux and automatic Soxhlet extraction, *The Journal Of Supercritical Fluids*, 50, p. 22-28, 2009.
- ASNIDA Y. A., MOHD A. M. I., KHUDZIR I. Production of Biodiesel Via In-Situ Supercritical Methanol Transesterification, p. 458, 2011
- BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARA, S. J. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, p. 1628-1634, 2009.
- BERNARDO, G. M. G.; ROQUE R.; ROSEIRO L. B.; DUARTE L. C.; GIRIO F.; ESTEVES P. Supercritical extraction of carob kibbles (*Ceratonia siliqua* L.), *Journal of Supercritical Fluids*, 59, p. 36-42, 2011.
- CHEN, Y.; XIAO, B.; CHANG, J.; FU, Y.; LV, P.; WANG, X. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor, *Energy Conversion and Management*, 50, p. 668-673, 2009.

- CHENG, J.; LI, T.; PENG, N., HUANG R., ZHOU J-H.; CEN, K-F. Combustion dynamics of biodiesel produced by supercritical methanol transesterification, *Fuel Processing Technology*, 131, p.409-413, 2015.
- 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, p. 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, p. 4378-4399, 2011.
- CIOU JHIH-LONG, SU CHIE-SHAAN. Measurement of solid solubilities of diuron in supercritical carbon dioxide and analysis of recrystallization by using the rapid expansion of supercritical solutions process, *The Journal of Supercritical Fluids*, 107, p. 753-759, 2016.
- COLOMBO, T. S.; MAZUTTI, M. A.; LUCCIO, M. D.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. Enzymatic synthesis of soybean biodiesel using supercritical carbon dioxide as solvent in a continuous expanded-bed reactor, *The Journal Of Supercritical Fluids*, 97, p.16-21, 2015.
- CONG T., ANITESCU G., TAVLARIDES L.L. Supercritical transesterification of triolein as model compound for biodiesel synthesis: a kinetic study, in preparation 2012.
- CORSO, M.P.; FAGUNDES-KLEIN, M.R.; SILVA, E.A.; CARDOZO-FILHO, L.; SANTOS, J.N.; FREITAS, L.S.; DARIVA, C. Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 52, p. 56-61, 2010.
- 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.
- CONIGLIO, L.; COUTINHO, J. A.P.; CLAVIER, J.-Y.; JOLIBERT, F., JACQUES, J.; MOKBEL, I.; PILLOT, D.; PONS, M.-N.; SERGENT, M.; TSCHAMBER, V. Biodiesel via supercritical ethanolysis within a global analysis “feed stocks-conversion-engine” for a sustainable fuel alternative, *Progress in Energy and Combustion Science*, 43, p. 1-35, 2014.

- DARMAKI, N. A.; LU, T.; B. DURİ, A.; HARRIS, J.B.; FAVRE, T.L.F; BHAGGAN, K., SANTOS, R.C.D. Isothermal and temperature gradient supercritical fluid extraction and fractionation of squalene from palm fatty acid distillate using compressed carbon dioxide, *The Journal Of Supercritical Fluids*, 61, p. 108-114, 2012.
- DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections, *Energy Conversion and Management*, 49, p. 2106-2116, 2008.
- DEMIRBAS, A. "Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review", *Applied Energy*, 86, p. 108-117, 2009.
- DONÁ, G.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C.; CASTILHOS, F. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor, *Fuel Processing Technology*, 106, p. 605-610, 2013.
- DI SERIO, M.; COZZOLINO, M.; GIORDANO, M. From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, p. 6379-6384, 2007.
- EHIMEN, E.A.; SUN, Z.F.; CARRINGTON, C.G. Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids, *Fuel*, 89, p. 677-684, 2010.
- FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; LANZA, M.; DA SILVA, C. A. S.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Mutual Solubility of Pseudobinary Systems Containing Vegetable Oils and Anhydrous Ethanol at (298.15 to 333.15) K. *Journal Chemical Engineering Data*, 55, p. 2750-2756, 2010.
- 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*, 1200, p. 80-83, 2008.
- GARMUS, T. T.; PAVIANI, L. C.; QUEIROGA, C. L., MAGALHÃES, P. M., CABRAL, F. A. 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*, 86, p. 4-14, 2014.
- 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, *Journal Chemical Engineering Data*, 47, p. 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*, 50, p. 221-139, 2004.
- HE, H.; WANG, T.; ZHU S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process, *Fuel*, 86, p. 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, p. 6360-6365, 2007.
- HERRERO, M.; CIFUENTES, A.; IBÁÑEZ, E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: plants, food-by- products, algae and microalgae: a review, *Food Chemistry*, 98, p. 136-148, 2006.
- IM H., KIM B., LEE J. W. Concurrent production of biodiesel and chemicals through wet in situ transesterification of microalgae, *Bioresource Technology*, 193, p. 386-392, 2015.
- ISLAM, M. A.; AYOKO, G. A.; BROWN, R.; STUART, D.; HEIMANN, K. Influence of fatty acid structure on fuel properties of algae derived biodiesel, *Procedia Engineering*, 56, p. 591-596, 2013.
- ISTADI, I.; ANGGORO, D. D.; BUCHORI, L.; RAHMAWATI, D. A.; INTANINGRUM, D. Active acid catalyst of sulphated zinc oxide for transesterification of soybean oil with methanol to biodiesel, *Procedia Environmental Sciences*, 23 p. 385-393, 2015.
- JESUS, A. A.; ALMEIDA L. C.; SILVA E. A.; FILHO L. C.; EGUES S. M.S.; FRANCESCHI E.; FORTUNY M.; SANTOS A. F.; ARAUJO J.; SOUSA E. M.B.D.; DARIVA C. Extraction of palm oil using propane, ethanol and its mixtures as compressed solvent, *The Journal Of Supercritical Fluids*, 81, p. 245-253, 2013.
- JESUS, A. A. Processo integrado de produção de biodiesel e extração de óleo de palma em meio pressurizado, 87 f. Tese Doutorado- Curso de Engenharia de Processos, Unit, 2014.
- KARTIKA, I. A.; YANI, M.; ARIONO, D.; EVON, P.; RIGAL, L. Biodiesel production from jatropha seeds: Solvent extraction and in situ transesterification in a single step, *Fuel*, 106, p. 111-117, 2013.

- KASTEREN V., J.; NISWORO, A. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification, *Resources Conservation And Recycling*, 50, p. 442-458, 2007.
- KRAMMER, P.; VOGEL, H. Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water, *Journal Of Supercritical Fluids*, 16, p. 189-206, 2000.
- KUSDIANA, D. e SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresource Technology*, 91, p. 289-295, 2004a.
- LEVINE, R. B.; BOLLAS, A.; SAVAGE, P. E. Process improvements for the supercritical in situ transesterification of carbonized algal biomass, *Bioresource Technology*, 136, p. 556-564, 2013.
- LI, D. ; YI, C.; SHI, J.; XUE, S. J.; JIANG, Y. M. Effects of supercritical fluid extraction parameters on lycopene yield and antioxidant activity, *Food Chemistry*, 113, p. 1088-1094, 2009.
- LIU, J.; LIN, R.; NAN, Y.; TAVLARIDES, L. L. Production of biodiesel from microalgae oil (chorella protothecoides) by non-catalytic transesterification: Evaluation of reaction kinetic models and phase behavior, *The Journal Supercritical Fluids*, 99, P. 38-50, 2015.
- LUKIC, I.; SKALA, D.; GLILIC, S. Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: Analysis of energy consumption on industrial scale, *Bioresource Technology*, 100, p. 6347-6354, 2009.
- MACARIO, A.; GIORDANO, G.; ONIDA, B.; COCINA, D.; TAGARELLI, A.; GIUFFRÈ, A. M. Biodiesel production process by homogeneous/heterogenous catalytic system using an acid-base catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 378, p. 160-168, 2010.
- MACLEOD, C. S.; HARVEY, A. P.; LEE, A. F.; WILSON, K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production, *Chemical Engineering Journal*, 135, p. 63-70, 2008.
- MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of Biodiesel in supercritical fluids, *Fuel*, 83, p. 2029-2033, 2004.
- MANTOVANI M. P.; PALÚ F.; SILVA E. A.; ROHLING J. H.; CARDOZO-FILHO L.; DARIVA C. Extraction of canola seed (*Brassica napus*) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide, *Journal of Food Engineering*, 102, p. 189-196, 2011.

- MARULANDA, V.F., ANITESCU, G.; TAVLARIDES, L.L. Biodiesel fuels through a continuous flow process of chicken fat supercritical transesterification, *Energy & Fuels*, 24, p. 253-260, 2010.
- MARAN, J. P.; PRIYA, B. Comparison of response surface methodology and artificial neural network approach towards efficient ultrasound-assisted biodiesel production from muskmelon oil, *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, p. 192-200, 2015.
- MICIC R. D.; KISS, F. E.; TOMIĆ M. D.; NIKOLIĆ-DJORIĆ, E. B.; SIMIĆ, M. D. Supercritical transesterification: Impact of different types of alcohol on biodiesel yield and LCA results, *The Journal of Supercritical Fluids*, 86, p. 23-32, 2014.
- MILAZZO M. F., SPINA F., CAVALLARO S., BART J. C. J. Sustainable soy biodiesel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, p. 806-852, 2013.
- MUKHOPADHYAY, M. Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide, CRC Press, USA, 2000.
- MUSTAPA, A.N.; MANAN, Z.A.; MOHD AZIZI, C.Y.; SETIANTO, W.B.; MOHD OMAR, A.K. Extraction of b-carotenes from palm oil mesocarp using sub-critical R134a, *Food Chemistry*, 125, p. 262-267, 2011.
- NAN, Y.; LIU, J.; LIN, R.; TAVLARIDES, L. L. Production of biodiesel from microalgae oil (Chlorella protothecoides) by non-catalytic transesterification in supercritical methanol and ethanol: Process optimization, *The Journal Of Supercritical Fluids*, 97, p. 174-182, 2015.
- NIMET, G.; SILVA, E. A.; PALÚ, F.; DARIVA, C.; FREITAS, L. S.; MEDINA, N. A.; CARDOZO-FILHO L. Extraction of sunflower (*Heliantus annuus L.*) oil with supercritical CO₂ and subcritical propane: Experimental and modeling, *Chemical Engineering Journal*, 168, p. 262-268, 2011.
- OIL WORLD ANNUAL, 2009.
- PARENTE E. J. "Processo de Produção de Combustíveis a partir de Frutos ou Sementes Oleaginosas", PI – 8007957, 1983.
- PATIL, P.D., REDDY, H., MUPPANENI, T., SCHAUB, T., HOLGUIN, F.O., COOKE, P., LAMMERS, P., NIRMALAKHANDAN, N., LI, Y., LU, X., DENG, S. In situ ethyl ester production from wet algal biomass under microwave-mediated supercritical ethanol conditions. *Bioresource. Technology*, 139, p. 308-315, 2013.

- PINTO, A. C.; GUARIEIROA, L. L. N.; REZENDEA, M. J. C.; RIBEIROA, N. M.; TORRES, E. A.; LOPESC, W. A.; PEREIRAC, P.A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16, p. 1313-1330, 2005.
- RAMOS L. P., SILVA F. R., MANGRICH A. S., CORDEIRO C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel, *Revista Virtual Química*, 3 (5), p. 385-405, 2011.
- ROMÁN-FIGUEROA C., OLIVARES-CARRILLO P., PANEQUE M., PALACIOS-NEREO F. J. , QUESADA-MEDINA J. High-yield production of biodiesel by non-catalytic supercritical methanol transesterification of crude castor oil (*Ricinus communis*), *Energy*, 107, p. 165-171, 2016.
- SATAR, I.; ISAHAK, W. N. R. W.; SALIMON J. Characterization of biodiesel from second generation gamma-irradiated *Jatropha curcas*, *Journal of The taiwan institute of Chemicalengineers*, 0, p. 1-5, 2015.
- SAWANGKEAW, R.; BUNYAKIAT, K.; NGAMPRASERTSITH, S. Continuous production of biodiesel with supercritical methanol: Optimization of a scale-up plug flow reactor by response surface methodology, *Fuel Processing Technology*, 92, p. 2285-2292, 2011.
- SAKA, S. & KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*, 80, p. 225-231, 2001.
- SAKDASRI, W.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S. Continuous production of biofuel from refined and used palm olein oil with supercritical methanol at a low molar ratio, *Energy Conversion and Management*, 103, p. 934-942, 2015.
- SANTOS W. L. Produção não Catalítica de Biodiesel Etílico em Meio Supercrítico Contínuo Com e Sem Co-solvente, Dissertação de mestrado, Programa de pós graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju-Sergipe, 2010.
- SILVA, C. e OLIVEIRA, J. V. Biodiesel Production Through Non-Catalytic Supercritical Transesterification: Current State And Perspectives, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31, p. 271-285, 2014.
- SILVA, C.; WESCHENFELDER, T.A.; ROVANI, S.; CORAZZA, F.C.; CORAZZA, M.L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J.V. Continuous production of fatty ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, p. 5304-5309, 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, p. 356-363, 2008.
- SUN, Y.; REDDY H. K.; MUPPANENI, T.; PONNUSAMY, S.; PATIL, P. D.; LI, C.; JIANG L.; DENG S. A comparative study of direct transesterification of camelina oil under supercritical methanol, ethanol and 1-butanol conditions, *Fuel*, 135, p. 530-536, 2014.
- SMETS, K.; ADRIAENSENS, P.; VANDEWIJNGAARDEN, J.; STALS, M.; CORNELISSEN, T.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Water content of pyrolysis oil: Comparison between Karl Fischer titration, GC/MS-corrected azeotropic distillation and ¹H NMR spectroscopy, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90, p. 100-105, 2011.
- SRIVASTAVA, A. e PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. Renewable and Sustainable, *Energy Reviews*, 4, p. 111-133, 2000.
- TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction, *Journal of Supercritical Fluids*, 53, p. 88-91, 2010.
- THE ECONOMIST, 2010.
- THINNAKORN, K. e TSCHEIKUNA, J. Biodiesel production via transesterification of palm oil in using sodium phosphate as a heterogeneous catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 476, p. 26-33, 2014.
- USDA- United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service – Oilseeds: World Markets and Trade, 2008.
- USDA- United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service – Oilseeds: World Markets and Trade, 2014.
- VARMA M.N, MADRAS G. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids; *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 1-6, 2007.
- VIEITEZ, I.; PARDO, M.J.; SILVA, C.; BERTOLDI, C.; CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J.V.; GROMPONE, M.A.; JACHMANIAN, I. Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol, *Journal of Supercritical Fluids*, 56, p. 271-276, 2011.

- VILLELA, A. A. O dendê como alternativo energética sustentável em áreas degradadas da Amazônia. Dissertação (mestrado em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro–UFRJ, 2009.
- WANG, M. L.; RAYMER P.; CHINNAN, M., PITTMAN, R. N. Screening of the USDA peanut germplasm for oil content and fatty acid composition, *Biomassa and Bioenergy*, 39, p. 336-346, 2012.
- 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*, 22, p. 3479-3483, 2008.
- YIN, J.Z.; XIAO, M.; SONG, J.B. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent, *Energy Conversion and Management*, 49, p. 908-912, 2008.
- XU QIN-QIN, LI QI, YIN JIAN-ZHONG, GUO DAN, QIAO BAO-QUAN. Continuous production of biodiesel from soybean flakes by extraction coupling with transesterification under supercritical conditions, *Fuel Processing Technology*, 144, p. 37-41, 2016.
- ZAIDUL, I.; NORULAINI, N.A. N.; MOHD, A.K. O.; SMITH, R.L. J. Supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) extraction and fractionation of palm kernel oil from palm kernel as cocoa butter replacers blend, *Journal Of Food Engineering*, 73, p. 210-216, 2006.
- ZAGONEL G, PERALTA-ZAMORA P, RAMOS L. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. *Talanta*, 63, p.1021-1025, 2004.