



Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Centro de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



## TESE DE DOUTORADO

# PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO A PARTIR DO ÓLEO DE ALGODÃO EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

**Saulo Henrique Gomes de Azevêdo**

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa

Coorientador: Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira

Natal/RN  
Setembro/2017

**Saulo Henrique Gomes de Azevêdo**

Produção de biodiesel em reator de fluxo contínuo a partir do  
óleo de algodão em condições supercríticas

Tese de doutorado apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de doutor em Engenharia Química, sob a orientação da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa e coorientação do Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira.

Natal/RN  
Setembro/2017

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN  
Sistema de Bibliotecas – SISBI  
Catalogação da Publicação na Fonte - Biblioteca Central Zila Mamede

Azevêdo, Saulo Henrique Gomes de.

Produção de biodiesel em reator de fluxo contínuo a partir do óleo de algodão em condições supercríticas / Saulo Henrique Gomes de Azevêdo. - 2017.

123 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, RN, 2017.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa.

Coorientador: Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira.

1. Biodiesel - Tese. 2. Óleo de algodão - Tese. 3. *Gossypium hirsutum* L - Tese. 4. Transesterificação - Tese. 5. Interesterificação - Tese. 6. Supercrítico - Tese. I. Sousa, Elisa Maria Bittencourt Dutra de. II. Oliveira, Humberto Neves Maia de. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 662.756.3

**Azevêdo, S. H. G.** Produção de biodiesel em reator de fluxo contínuo a partir do óleo de algodão em condições supercríticas. Tese de Doutorado. UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia Química, Natal, RN, Brasil, 2017.

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dr.<sup>a</sup> Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa.

**Coorientador:** Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira.

## **RESUMO**

---

No contexto energético mundial, o biodiesel tem despontado como uma importante fonte de energia renovável, sobretudo devido à facilidade de produção do mesmo e à variedade de matéria-prima disponível mundialmente. Especificamente no Brasil, a indústria de biodiesel tem apresentado importante crescimento de produção, tendo em vista as leis federais que obrigam a mistura do B100 (biodiesel) ao diesel fóssil. Diante da importância desta indústria para o Brasil, este trabalho buscou avaliar o potencial do óleo de sementes de algodão para a produção de biodiesel a partir de três técnicas: transesterificação, utilizando etanol, interesterificação, usando acetato de metila, e interesterificação, com acetato de metila e adição de solução aquosa de ácido acético. As reações ocorreram em condições supercríticas, em reator tubular de fluxo contínuo com volume de 15 mL. O rendimento máximo obtido pela transesterificação foi de 75,05%, na pressão de 150 e 200 bar, 375 °C, razão molar óleo/etanol 1:40, e tempos espaciais 40 min (150 bar) e 30 min (200 bar). Já na rota utilizando acetato de metila, o maior rendimento foi de 99,51% (ésteres metílicos de ácidos graxos + triacetina), obtido em 35 min, razão mássica óleo/acetato de metila 1:3, pressão 200 bar e 350 °C, utilizando 20%, em massa, de solução aquosa de ácido acético com concentração de 26%. Foram observados elevados valores de decomposição do biodiesel, em ambas as rotas, devido às altas concentrações de triglicerídeos poliinsaturados no óleo e às severas condições do processo.

**Palavras-chave:** Biodiesel; Óleo de algodão; *Gossypium hirsutum* L.; Transesterificação; Interesterificação; Supercrítico.

**Saulo Henrique Gomes de Azevêdo**

**Produção de biodiesel em reator de fluxo contínuo a partir de óleo de algodão em condições supercríticas**

Tese de doutorado apresentada no programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de doutor em Engenharia Química, sob a orientação da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisa Maria B. D. de Sousa e co-orientação do Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira.

Aprovado em 1 de setembro de 2017



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisa Maria B. D. de Sousa

Orientadora - UFRN



Prof. Dr. Humberto N. Maia de Oliveira

Co-orientador - UFRN



Prof. Dr. Ricardo Henrique R. de Carvalho

Externo - UFRSA



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marcionila de Oliveira Ferreira

Externo - IFRN



Prof. Dr. Gilson Gomes de Medeiros

UFRN



Dr. Anderson Alles de Jesus

UFRN

**Azevêdo, S. H. G.** - Production of biodiesel in a continuous flow reactor from cotton oil under supercritical conditions. UFRN, PPGEQ, Natal, RN, Brazil, 2017.

## **ABSTRACT**

---

In the global energy context, biodiesel has emerged as an important source of renewable energy, mainly due to its ease of production and the variety of raw material available worldwide. Specifically in Brazil, the biodiesel industry has shown significant production growth, due to the federal laws that require the mixing of B100 (biodiesel) with fossil diesel. Considering the importance of this industry to Brazil, this work sought to evaluate the potential of cotton seed oil for the production of biodiesel from three techniques: transesterification using ethanol, interesterification using methyl acetate and interesterification with methyl acetate and addition of aqueous acetic acid solution. The reactions occurred under supercritical conditions in a continuous flow tubular reactor with a volume of 15 mL. The maximum yield obtained by transesterification was 75.05%, at 150 and 200 bar pressure, 375 °C, 1:40 oil/ethanol molar ratio, and spatial times 40 min (150 bar) and 30 min (200 bar). In the other method, using methyl acetate, the highest yield was 99.51% (methyl esters of fatty acids+ triacetin) obtained in 35 min, oil/methyl acetate ratio 1:3, pressure 200 bar and 350 °C, using 20%, by mass, of aqueous acetic acid solution with a concentration of 26%. High values of biodiesel decomposition were observed in both routes due to the high concentrations of polyunsaturated triglycerides in the oil and the severe process conditions.

**Keywords:** Biodiesel; Cottonseed Oil; *Gossypium hirsutum* L.; Transesterification; Interesterification; Supercritical.

# Agradecimentos

Louvo e agradeço a Deus por ser o meu tudo e Senhor de minha vida e família. Este trabalho, sem dúvidas, é fruto de sua misericórdia e amor por mim.

Agradeço minha amada esposa Ianny (e nossa filha em seu ventre), pelo amor e pelo muito que fez por mim neste tempo.

Também sou grato aos meus pais, João e Joana, por ter me criado o homem que sou, e aos meus irmãos Samuel e Samaia por fazerem parte de minha vida.

Sou grato à professora Elisa por todo este tempo de mestrado e doutorado, onde a mesma me formou, ensinou-me e tanto me compreendeu.

Gratidão também ao meu co-orientador Humberto pela amizade e por toda a ajuda durante meu trabalho.

Agradeço aos meus muitos amigos do Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Biodiesel: Ênio, Aldo, André, Adriana, Rogério. Paulo, Olívia, Jarson, Vitor, João Vitor.

Meu obrigado também ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRN, pelas oportunidades e apoio ao desenvolvimento de meu trabalho. Neste agradecimento, lembro o coordenador do programa, o professor Eduardo, sempre disponível e solícito, além de todos os servidores, nas pessoas de Mazinha, Medeiros, Alex e Tyrone, que muito me auxiliaram nesses anos.

Desejo agradecer aos professores da banca de qualificação e de defesa Ricardo, Marcionila, Gilson, Jackson e Anderson (que não poupou esforços para me auxiliar).

Aos excelentes professores do Departamento de Engenharia Química, meu muito obrigado por todo o ensinamento durante meus mais de 10 anos de UFRN.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro concedido durante o desenvolvimento desta tese.

Meu obrigado a todos meus amigos e irmãos de comunidade (Shalom). Por fim, quero agradecer e bendizer a Deus pela intercessão da Virgem Maria, minha mãe, que, com seu cuidado materno, conduziu-me durante meus estudos.

*Altíssimo, onipotente, bom Senhor,  
Teus são o louvor, a glória, a honra  
E toda a bênção.  
Só a tí, Altíssimo, são devidos;  
E homem algum é digno  
De te mencionar.  
Louvado sejas, meu Senhor,  
Com todas as tuas criaturas,  
Especialmente o Senhor Irmão Sol,  
Que clareia o dia  
E com sua luz nos alumia.*

(São Francisco de Assis)



# Sumário

1. Introdução.....	14
1.1 - Considerações iniciais.....	15
1.2 - Objetivo geral.....	17
1.2.1 - Objetivos específicos .....	17
1.3 - Estrutura do texto.....	18
2. Revisão Bibliográfica .....	20
2.1 – Algodão .....	21
2.2 – Biodiesel .....	24
2.2.1 – Biodiesel no Brasil .....	25
2.3 - Biodiesel a partir do óleo de algodão.....	30
2.4 - Transesterificação com catálise homogênea.....	33
2.5 – Transesterificação com catálise heterogênea.....	34
2.6 - Transesterificação assistida de ultrassom.....	35
2.7 – Transesterificação assistida de micro-ondas.....	36
2.8 – Transesterificação com catálise enzimática.....	37
2.9 – Transesterificação em meio supercrítico .....	37
2.9.1 – Estado da Arte - transesterificação supercrítica .....	41
2.10 – Interesterificação supercrítica.....	45
2.10.1 – Estado da Arte - interesterificação supercrítica.....	48
3. Materiais e Métodos .....	53
3.1 – Materiais .....	54
3.2 - Aparato e Procedimentos Experimentais .....	54
3.3 - Procedimento experimental.....	55
3.4 - Métodos Analíticos .....	58
3.4.1 - Degradação térmica dos Ésteres .....	60

3.4.2 – Teor de água no óleo .....	61
3.4.3 – Ácidos graxos livres .....	61
3.5 - Parâmetros cinéticos da reação–Transesterificação e Interesterificação.....	62
3.5.1 – Cinética da transesterificação.....	62
3.5.2 – Cinética da interesterificação.....	64
4. Resultados e Discussões .....	66
4.1 - Composição do óleo de Algodão .....	67
4.2 - Transesterificação Supercrítica .....	68
4.2.1 - Efeito da Razão Molar x Temperatura x Tempo espacial.....	71
4.2.2 - Efeito da Temperatura no rendimento em ésteres (FAEE).....	73
4.2.3 - Efeito da pressão no rendimento em ésteres (FAEE).....	74
4.2.4 - Decomposição dos ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE) .....	75
4.2.5 - Estudo da cinética de transesterificação – Modelo aproximado.....	77
4.3 - Interesterificação Supercrítica.....	81
4.3.1 - Efeito da temperatura, razão mássica e tempo.....	83
4.3.2 - Efeito da Pressão.....	85
4.4 – Interesterificação com adição de ácido acético .....	87
4.4.1 – Efeito da temperatura, razão mássica (O/AM) e tempo .....	88
4.4.2 – Efeito da razão mássica óleo/ácido acético .....	91
4.4.3 – Efeito da pressão .....	92
4.5 – Decomposição térmicas da interesterificação.....	93
4.6 – Estudo cinético da interesterificação supercrítica – Modelo aproximado.....	96
4.7 – Comparação entre técnicas de produção de ésteres.....	99
5. Conclusões.....	103
Referências Bibliográficas.....	107
Anexo.....	122

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fibra, óleo e sementes do algodão. ....	21
Figura 2.2 - Comparação da produção de algodão no Brasil entre os anos de 1990 e 2015. ...	23
Figura 2.3 - Produção de Biodiesel no Brasil nos últimos 12 anos. ....	27
Figura 2.4 - Principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel por estados brasileiros.....	28
Figura 2.5 - Participação regional na produção de biodiesel no Brasil (2017). ....	29
Figura 2.6 - Produção de Biodiesel por matéria-prima no Brasil de 2008 a 2017.....	31
Figura 2.7 - Mecanismo de reação com catalise básica (a) e ácida (b). ....	34
Figura 2.8 - Miscibilidade da mistura óleo-álcool.....	40
Figura 2.9 - Reações sequenciais para a produção de FAME e triacetina por interesterificação. ....	46
Figura 3.1 - Esquema do aparato reacional.....	55
Figura 3.2 - Fluxograma de produção de biodiesel pelas reações de transesterificação e interesterificação supercrítica. ....	58
Figura 4.1- Cromatograma característico do óleo de sementes de algodão.....	68
Figura 4.2 - Efeito da razão molar (RM) x temperatura (T) x tempo espacial (t) sobre o rendimento (150 bar). ....	71
Figura 4.3 - Influência temperatura sobre o rendimento em ésteres. RM=1:40; Pressão=150 bar. ....	73
Figura 4.4 - Efeito da pressão sobre o rendimento, em função do tempo espacial, a 375 °C ..	74
Figura 4.5 - Decomposição dos ácidos graxos: (a) P = 150 bar; T = 400 °C; RM = 1:40; (b) P = 200 bar; T = 375 °C; RM = 1:40 e 1:50. ....	76
Figura 4.6 - Modelo de primeira ordem - Estudo cinético da transesterificação supercrítica do óleo de <i>Gossypium Hirsutum</i> para FAEE. P = 150 bar e RM = 1:40.....	78

Figura 4.7 – Ajuste do modelo de primeira ordem para a reação de transesterificação em condições supercríticas (P = 150 bar; RM = 1:40).....	80
Figura 4.8 – Comparação entre os dados experimentais e os dados obtidos pelo modelo teórico (P=150 bar; RM=1:40).....	81
Figura 4.9 - Efeito do tempo (t), temperatura (T) e da razão mássica (O/MA) sobre o rendimento em ésteres (P=200 bar).....	83
Figura 4.10 - Efeito da pressão sobre o rendimento (FAME). T = 375 °C e razão mássica óleo/AM 1:5.....	85
Figura 4.11 - Efeito da temperatura, razão mássica (óleo/AM) e tempo sobre o rendimento em FAME. Pressão=200 bar e 10% de solução aquosa de ácido acético (26%).....	89
Figura 4.12 - Efeito da adição de solução de ácido acético (26%) sobre o rendimento em FAME. T=350 °C, P=200 bar e razão mássica O/AM = 1:3.....	91
Figura 4.13 - Efeito da pressão sobre o rendimento em FAME.....	92
Figura 4.14 - Decomposição térmica dos FAME's com e sem a presença de ácido acético. 150 e 200 bar, 375 °C e razão mássica O/AM 1:5.....	94
Figura 4.15 - Modelo de segunda ordem - Estudo cinético da interesterificação supercrítica do óleo de sementes de algodão. P = 200 bar e RMa = 1:5.....	96
Figura 4.16 – Ajuste do modelo de segunda ordem para as temperaturas de 325, 350 e 375 °C, com razão mássica óleo/AM 1:5 e pressão 200 bar.....	98
Figura 4.17 – Comparativo dos pontos experimentais obtidos na interesterificação supercrítica e os dados teóricos gerados pelo modelo de segunda ordem. Razão mássica óleo/AM 1:5; P = 200 bar.....	99
Figura 4.18 - Esquema demonstrativo das principais diferenças entre as rotas de síntese de ésteres abordadas.....	100
Figura A1 - Aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação e interesterificação em condições supercríticas.....	123

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades físico-químicas do óleo de sementes de algodão.....	22
Tabela 2.2 - Síntese de trabalhos de transesterificação supercrítica (melhores condições).....	44
Tabela 2.3 - Principais diferenças entre a transesterificação com e sem a presença de catalisadores e a interesterificação supercrítica.....	48
Tabela 2.4 - Trabalhos de interesterificação supercrítica (melhores condições).....	52
Tabela 3.1 - Condições experimentais utilizadas para a síntese de ésteres a partir das três rotas .....	57
Tabela 4.1 - Caracterização do óleo de semente de algodão.....	67
Tabela 4.2 - Rendimentos em FAEE pelo método de transesterificação supercrítica do óleo de sementes de algodão.....	70
Tabela 4.3 - Decomposição térmica dos FAEE's produzidos por transesterificação supercrítica.. ..	76
Tabela 4.4 - Constante de velocidade e energia de ativação da reação de transesterificação. $P = 150$ bar e $RM = 1:40$ .....	79
Tabela 4.5 - Efeito das variáveis operacionais sobre o rendimento em ésteres ( $Y_{FAME}$ ) e rendimento em triacetina ( $Y_{Triac}$ ). $RMa =$ Razão Mássica (óleo/acetato de metila); $T =$ temperatura; $t =$ tempo.....	82
Tabela 4.6 - Rendimentos em FAME e teor de triacetina com adição de ácido acético. ....	88
Tabela 4.7 - Decomposição térmica dos FAME's com e sem a presença de ácido acético. $T = 375$ °C; $RMa = 1:5$ . ....	93
Tabela 4.8 - Constantes de velocidade e energia de ativação da reação de interesterificação supercrítica. $P = 200$ bar e $RMa = 1:5$ .....	97

## LISTA DE SIGLAS E NOMENCLATURAS

A - Fator de frequência

AGL - Ácidos Graxos Livres

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AM - Acetato de metila

AOCS - American Oil Chemists' Society

CDM - Carbonato de dimetila

C<sub>AM</sub> - Concentração de acetato de metila

C<sub>EtOH</sub> - Concentração de etanol

C<sub>TG</sub> - Concentração de triglicerídeos

C<sub>TG0</sub> - Concentração inicial de triglicerídeos

DAG - Diacetinamonoglicerídeo

DG - Diglicerídeo

E - Energia de ativação

EtOH - Etanol

FAEE - Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos

FAME - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos

GL - Glicerol

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

INT - Instituto Nacional Tecnológico

k' - Constante de velocidade cinética

MA - Acetato de metila

MAG - Monoacetinadiglicerídeo

MeOH - Metanol

MG - Monoglicérido

OPEP - Organização dos Países Exportadores de Petróleo)

P - Pressão

Pró-Álcool - Programa Nacional do Álcool

R - Constante dos gases

$R^2$  - Coeficiente de correlação

RM - Razão Molar

RMa - Razão Mássica

$r_{TG}$  - Taxa de consumo de triglicéridos

T - Temperatura

TG - Triglicéridos

$X_{TG}$  - Conversão de triglicéridos

$Y_{FAME}$  - Rendimento em FAME

$Y_{Triac}$  - Rendimento em triacetina

---

CAPÍTULO 1  
INTRODUÇÃO

---



# 1. Introdução

## 1.1 – Considerações iniciais

Uma alternativa viável e promissora diante da escassez de combustíveis fósseis é a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais ou animais, em virtude do seu alto poder energético, que se assemelha ao do diesel comum (Demirbas, 2005). O mesmo pode ser produzido em qualquer lugar do planeta, devido às suas variadas fontes de matérias-primas, existindo algumas rotas de síntese desses biocombustíveis, como a pirólise, a esterificação, a transesterificação (homogênea, heterogênea, com ultrassom ou microondas, e em meio supercrítico) e a interesterificação em condições normais ou em condições supercríticas.

A transesterificação surge como uma excelente alternativa para reduzir a viscosidade dos óleos, visto que, através desta técnica, é possível uma considerável redução no valor desta propriedade (viscosidade), alcançando-se valores semelhantes aos encontrados no diesel. A redução da viscosidade ocorre devido a transformação dos triglicerídeos, de alto peso molecular, em três moléculas lineares menores (ésteres) e glicerina. Essa técnica envolve óleos vegetais em presença de álcoois de cadeia curta com o auxílio de catalisadores homogêneos. Entretanto, esta forma de síntese de biodiesel apresenta várias desvantagens como a exigência de um óleo livre de água e ácidos graxos livres, além da necessidade de purificação da glicerina e dos catalisadores no produto final (Silva *et al.*, 2007).

No que concerne à utilização de catalisadores básicos, esta técnica requer que o óleo a ser transesterificado seja livre de água e apresente baixo teor de ácidos graxos livres (número de acidez menor que 1%) (Ma & Hanna, 1999). Já na produção de biodiesel em presença de catalisadores ácidos, ocorre a formação de substâncias que dificultam o processo de separação do biodiesel, além dos possíveis danos em motores, ocasionados por resíduos de catalisadores (Saadi & Jeffreys, 1981).

Atualmente, a rota mais utilizada para a produção de biodiesel é a técnica de transesterificação acima mencionada, que traz como consequência a produção excessiva de glicerina e a consequente desvalorização financeira desse subproduto do biodiesel. Uma saída encontrada através de estudos científicos trata-se do desenvolvimento da técnica de interesterificação dos triglicerídeos em presença de carbonato de dimetila e acetato de metila

(ésteres). Nesta reação, não são produzidos gliceróis e o substrato utilizado pode apresentar impurezas (ácidos graxos livres e água), sem prejudicar o processo (Marx, 2016).

Neste contexto tecnológico, surge a necessidade de estudos aprofundados sobre novas fontes de matérias-primas e técnicas de produção de biodiesel. A rota supercrítica de síntese aparece como uma técnica que possibilita a produção de biodiesel sem a presença de catalisadores, eliminando a necessidade de processos posteriores de purificação. Desta forma, o fato de não se utilizarem catalisadores faz da transesterificação/interesterificação supercrítica uma via de forte interesse industrial. O meio supercrítico também possibilita a homogeneização dos reagentes de forma mais eficiente, proporcionando altos rendimentos em curtos tempos (Kusdiana & Saka, 2001).

Outra importante vantagem do processo supercrítico é a possibilidade de utilização de matérias-primas de baixa qualidade e com presença de água, sem interferências negativas sobre o produto final (Kusdiana & Saka, 2004). Contudo, apesar dos diversos benefícios relatados, esta técnica apresenta a desvantagem de necessitar de altas pressões e temperaturas de operação, além de grande excesso de álcool (Helwani *et al.*, 2009).

Em relação à produção de biodiesel supercrítico, são possíveis duas formas de processamento: o processo em batelada e o processo contínuo. Comparando-se estes dois métodos, percebe-se que o processo em batelada gera produtos de menor qualidade e exige maiores tempos de reação, ocasionando processos mais onerosos (He *et al.*, 2007). Já os processos contínuos são mais competitivos e viáveis industrialmente, tendo em vista as maiores eficiências dos reatores, melhores preços de produção e a melhor qualidade do produto final (Kusdiana & Saka, 2004; He *et al.*, 2007; Minami & Saka, 2006). Diversos autores têm estudado o processo contínuo, analisando a sua viabilidade com diversas oleaginosas (Lopes *et al.* 2012; Velez *et al.*, 2012; Farobie *et al.*, 2015 etc). Nos estudos de Rade *et al.* (2015) foi observado que, em um processo de transesterificação supercrítica contínuo, utilizando etanol e óleo de soja, a temperatura e o tempo de residência têm influência positiva sobre o rendimento em ésteres, enquanto que a razão molar óleo/álcool influencia negativamente a produção de biodiesel.

Diversas matérias-primas vêm sendo utilizadas para a produção de biodiesel: óleo de soja (Rodrigues *et al.*, 2009; Carrillo & Medina, 2011), *Cerbera odollam* (Ang *et al.*, 2015), óleo de coco (Jiang & Tan, 2012), óleo de girassol (Velez *et al.*, 2012), óleo de palma (Cheng *et al.*, 2015) etc. Neste cenário, surge o óleo de algodão, rico em triglicerídeos insaturados (75,02%)

(Alhassan *et al.*, 2014). O óleo de algodão apresenta-se como uma promissora matéria-prima para a produção de biodiesel, visto que o mesmo pode ser considerado um subproduto do algodão. Apesar da comercialização deste óleo como produto comestível, o mesmo necessita da remoção do gossipol, uma toxina presente na sua composição, tornando o preço do óleo de algodão elevado para o consumo humano e, por consequência, a sua utilização para a produção de biodiesel se torna mais vantajosa (Panagiotopoulos *et al.*, 2013).

Atualmente, são escassos os estudos envolvendo a produção de biodiesel a partir de óleo de sementes de algodão em condições supercríticas e pelo método contínuo. Alguns estudos podem ser encontrados em condições não supercríticas, como o de Alhassan *et al.* (2014), que estudaram a influência de co-solventes sobre o processo de transesterificação do óleo de semente de algodão. A produção enzimática de biodiesel a partir do óleo de algodão e t-butanol, utilizando um reator contínuo, foi avaliada por Royon *et al.* (2007), que obtiveram altas velocidades de reação e altos rendimentos em ésteres. Também é encontrado o estudo de Demirbas (2008) que observou a capacidade de síntese de biodiesel a partir do óleo de algodão pelo processo supercrítico em batelada, onde foi constatado que as variáveis que mais influenciaram o processo foram a razão molar óleo/álcool e a temperatura.

## 1.2 – Objetivo Geral

Este trabalho foi desenvolvido para avaliar a viabilidade da utilização do óleo de sementes de algodão para a produção de biodiesel, em um reator contínuo, a partir das reações de transesterificação e interesterificação em condições supercríticas.

### 1.2.1 – Objetivos específicos

- Estudo da rota de transesterificação em condições supercríticas;
- Avaliação da reação de interesterificação em condições supercríticas para a síntese de ésteres;

- Avaliação dos efeitos das diversas variáveis de processo (temperatura, pressão, razão óleo/solvente, tempo) sobre o rendimento em ésteres (biodiesel);
- Estudo do efeito da adição de solução aquosa de ácido acético sobre o rendimento em FAME na reação de interesterificação supercrítica;
- Realização do estudo cinético das reações de transesterificação e interesterificação;
- Investigação da decomposição térmica dos ésteres, ocasionada pelas altas temperaturas do processo;
- Discussão comparativa da eficiência das reações de transesterificação e interesterificação em condições supercríticas.

### 1.3 – Estrutura do Texto

Este documento foi dividido em seis capítulos, onde o capítulo 1 introduz de forma geral os aspectos mais relevantes da síntese de biodiesel no mundo, justificando este trabalho a partir da necessidade do estudo mais aprofundado da técnica de produção de biodiesel em condições supercríticas, especificamente a partir do óleo de algodão.

No capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica envolvendo os principais temas contemplados nos objetivos deste trabalho, como a matéria-prima (algodão), as técnicas de produção de biodiesel e os principais trabalhos da literatura sobre biocombustíveis. Também é apresentada uma visão geral sobre a indústria de biodiesel no Brasil. Já no capítulo 3, é descrita a metodologia de transesterificação e interesterificação em condições supercríticas, além das análises necessárias para a caracterização do óleo de algodão e dos ésteres produzidos.

Os resultados obtidos a partir dessas duas técnicas, bem como as discussões a eles pertinentes são apresentados no capítulo 4, com a apresentação detalhada dos resultados obtidos e uma comparação entre as rotas estudadas, objetivando a definição das melhores condições de síntese de ésteres (biodiesel). Também está presente neste capítulo a avaliação da decomposição térmica dos ésteres produzidos, além do estudo da cinética de reação de ambas as rotas de síntese dos ésteres.

Por fim, no capítulo 5, estão dispostas as principais conclusões acerca das técnicas de síntese de biodiesel, a partir do óleo de algodão, propostas nos objetivos deste estudo. No capítulo de referências, são listados os trabalhos utilizados para o desenvolvimento deste documento.

---

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

## 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, são abordados os principais pontos envolvidos no processo de produção de biodiesel, percorrendo os seus aspectos gerais, bem como o cenário geral no mundo e, especificamente, no Brasil. Também estão explanadas as técnicas de síntese desse biocombustível e os diversos fatores que interferem o processo.

### 2.1 - Algodão

O algodão (*Gossypium hirsutum* L.) (Figura 2.1), pertencente à família Malvaceae, tem como uma de suas principais aplicações a fabricação de produtos da indústria têxtil. Apesar de sua principal utilidade ser têxtil, o algodão também é matéria-prima para a geração de diversos produtos de valor agregado, como o etanol, que é produzido a partir de resíduos de algodão (Jeoh & Agblevor, 2001).



Figura 2.1 - Fibra, óleo e sementes do algodão.

Fonte: <http://www.megaartigos.com.br/natureza/meio-ambiente/oleo-de-semente-de-algodao>.

Acesso em: 24 junho 2017.

Os caroços resultantes do processo de retirada das fibras do algodão apresentam teor de óleo entre 17 e 23% e, após sua prensagem, produzem uma torta rica em proteínas, porém

contaminada de gossipol, que é inativado com o aumento da temperatura. A toxina gossipol atua como contraceptivo em animais, além de poder gerar riscos à saúde (Bernardini, 1982).

Outro importante produto vindo do algodão é o óleo extraído das sementes, sendo considerado um subproduto, o que acarreta ser um óleo de valor relativamente baixo. Estes fatores tornam o óleo de sementes de algodão uma considerável matéria-prima para a síntese de biodiesel (Panagiotopoulos *et al.*, 2013).

Após a extração das fibras, as sementes obtidas são processadas, gerando grandes quantidades de óleo de algodão. Este óleo extraído é composto em sua maioria por ácidos graxos linoléico (56,62%), palmítico (23,99%), oléico (14,45%), esteárico (2,95%), além de outros ácidos em menores proporções, como o ácido mirístico (0,76%), palmitoléico (0,49%) e araquídico (0,27%) (Carvalho, 2009). Outras características físico-químicas do óleo de algodão são mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Propriedades físico-químicas do óleo de sementes de algodão

Propriedade	Valores
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,20
Ácidos graxos livres (%)	0,22
Índice de saponificação (mg KOH/g)	194,42
Umidade (ppm)	980,00
Teor de cinzas (g/100g)	Traços
Ponto de fulgor (°C)	163,00
Poder calorífico (kcal/kg)	9490,27
Glicerina livre (%)	Nd
Tensão superficial (dinas/cm)	28,00
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	35,35
Viscosidade dinâmica (cP)	32,50
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,92

Nd – Não detectável. Fonte: Carvalho (2009)

No Brasil, o óleo de algodão é a terceira matéria-prima mais consumida para a produção de biodiesel, ficando atrás somente do óleo de soja e da gordura animal. O óleo de algodão é um dos mais viáveis economicamente para a produção de biodiesel, sendo o seu custo bem



menor que o óleo de soja e principalmente que os óleos de mamona e de girassol, largamente consumidos no Brasil para a síntese de biodiesel (Royo, 2010).

O Brasil tem apresentado nos últimos anos crescimentos consideráveis em sua produção de algodão, devido ao clima tropical e ao seu grande potencial na indústria agrária. O Brasil é o terceiro maior exportador dessa matéria-prima e o quinto maior produtor, ficando atrás da China, Índia, Estados Unidos e Paquistão. O algodão é produzido, em sua maioria, nos Estados de Mato Grosso, Bahia, Goiás e Mato Grosso do Sul (Sociedade Nacional de Agricultura, 2015).

Na Figura 2.2, pode ser vista a distribuição da produção de algodão no Brasil por Estados. Observa-se que, nos últimos anos, ocorreram mudanças significativas na distribuição dessa produção, sobretudo nos Estados de Mato Grosso e Paraná, onde o primeiro passou de uma produção não muito significativa (5,5%) em 1990 para a maior produção do país em 2015. Já o Estado do Paraná, antes o maior produtor nacional, reduziu drasticamente sua produção nos últimos anos. Outro fato que chama atenção é o potencial de produção de algodão pelos Estados do nordeste brasileiro, principalmente os estados da Bahia e do Maranhão, tornando-os possíveis fornecedores dessa matéria-prima para a produção de biodiesel.

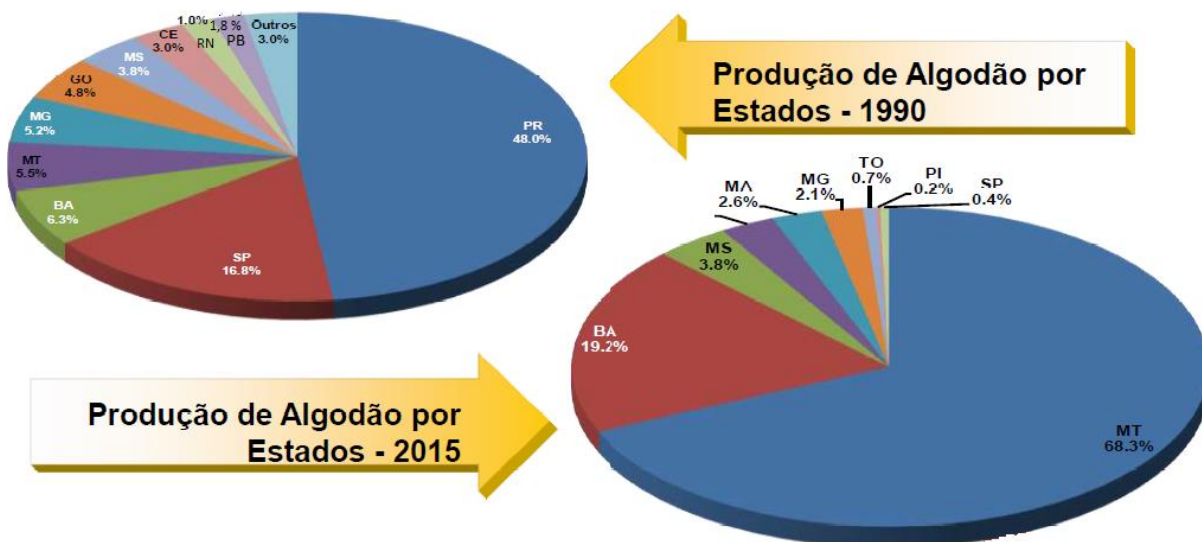


Figura 2.2 - Comparação da produção de algodão no Brasil entre os anos de 1990 e 2015.

Fonte/Elaboração: BRADESCO (2017).

Alguns entraves são conhecidos na cultura de algodão no Brasil, como a praga do bicudo-do-algodoeiro, que pode atingir até 70% das lavouras, devastando as plantações ou reduzindo a qualidade e a quantidade do algodão produzido. Outro fator que dificulta a produção de algodão, no Brasil, são as fibras curtas do algodão, que torna parte da produção de baixa qualidade, pois dificulta o processo de separar a semente da fibra ([www.sna.agr.br](http://www.sna.agr.br)).

## 2.2 – Biodiesel

Com o passar dos séculos, a sociedade moderna tem apresentado extraordinários desenvolvimentos industriais e conseqüentemente avanços nos transportes terrestres, marítimos e aéreos. Este desenvolvimento exige cada vez mais o estudo e avanços tecnológicos com respeito aos combustíveis, responsáveis pelo movimento dos meios de transporte.

Neste cenário, surge como alternativa o biodiesel, produzido a partir de matérias-primas renováveis e, conseqüentemente, emitindo menos gases que agravam o efeito estufa. Em motores a diesel, este combustível produz menos monóxido de carbono e hidrocarbonetos em relação ao diesel fóssil, porém mais óxidos de nitrogênio (Tuccar *et al.*, 2014 e Lahane & Subramanian, 2015). Outros fatores também são determinantes para o surgimento de novas fontes de energias renováveis e regionais, como o aumento nos preços dos combustíveis fósseis, irregularidade na produção, além de preocupações crescentes com a degradação ambiental (Balat & Balat, 2008).

Um dos primeiros relatos de produção de óleo vegetal transesterificado (biodiesel) foi registrado na África do Sul, em meados da Segunda Guerra Mundial, sendo utilizado em motores de veículos automotivos pesados. A primeira patente do biodiesel, por sua vez, foi obtida por G. Chavanne em 1937 que observou a redução da viscosidade do óleo, facilitando, desta forma, sua queima em motores a diesel (Demirbas, 2008). O estudo de óleos vegetais em motores de ciclo Diesel teve seu desenvolvimento durante a primeira metade do século XX, porém enfrentou diversas dificuldades, sobretudo devido às altas viscosidades dos óleos, que geravam depósitos nos motores (Parente, 1993). Para solucionar estes empecilhos, vários estudos foram desenvolvidos no mundo, a fim de modificar as estruturas químicas dos óleos vegetais, tais como a transesterificação, a esterificação e o craqueamento.

Quanto à conceituação, é possível encontrar algumas definições para o biodiesel. Alguns o definem como uma mistura de óleos vegetais e diesel fóssil, enquanto outros o definem como uma mistura de ésteres alquílicos e diesel fóssil. Contudo, o Programa de Biodiesel Brasileiro define-o como uma mistura em proporções variadas entre diesel fóssil e óleos vegetais ou gorduras animais. Tecnicamente, o biodiesel pode ser definido como uma mistura de ésteres alquílicos produzidos a partir de ácidos graxos de óleos vegetais ou gorduras por transesterificação em presença de álcoois de cadeias curtas (Pinto *et al.*, 2005). As fontes para a sua obtenção são diversas, como os óleos vegetais comestíveis ou não, óleos de fritura, algas e gorduras animais. Porém, atualmente, os estudos têm se voltado para a busca por fontes de matérias-primas não comestíveis e de fácil aquisição industrial.

### **2.2.1 – Biodiesel no Brasil**

Na história do Brasil, os primeiros relatos de estudos envolvendo o uso de óleo vegetal como combustível automotivo referem-se à década de 1920, coordenados pelo INT (Instituto Nacional Tecnológico) (Cavalcanti, 2016). Porém, a busca por novas fontes de energia foi acelerada a partir de 1973, quando a OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) elevou o preço do petróleo, de US\$ 3 para US\$ 12 por barril, a partir da redução de sua disponibilidade no mercado internacional. Essa realidade também foi intensificada devido a guerra na região Irã-Iraque (Parente, 1993). A fim de solucionar esta crise energética generalizada, o Estado brasileiro criou diversas políticas de incentivo à cadeia energética interna: Programa do Carvão Mineral, Programa do Xisto, Programa do Carvão Vegetal etc (Iturra, 2003).

Em 1975, o governo do Brasil deu início ao Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool), que tinha o objetivo de expandir a indústria de álcool brasileira, tendo em vista sobretudo sua utilização na mistura com a gasolina e reduzir, desta forma, a necessidade de importação do petróleo. Este programa também foi impulsionado pelo decréscimo das exportações do açúcar brasileiro (Parente, 1993; Iturra, 2003).

Praticamente todas as metas do Pro-Álcool foram atingidas ou superadas, porém ainda assim ficou uma lacuna nesse processo, tendo em vista que o álcool produzido era utilizado em automóveis de passeio e não nos automóveis de carga, necessários ao desenvolvimento

econômico (Menezes, 2016). Desta forma, surgiram os estudos do inovador combustível PRODIESEL, coordenados pelo professor Expedito José de Sá Parente, da Universidade Federal do Ceará. O PRODIESEL, denominado posteriormente de biodiesel, era um combustível obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais em presença de metanol ou etanol, gerando um produto com propriedades próximas ao diesel fóssil (Parente, 1993). Os objetivos deste inovador projeto foram se alargando, surgindo também a produção de querosene para avião (PROSENE), a fim de agregar força ao PRODIESEL.

Apesar da revolução científica, ocasionada pelo desenvolvimento do PRODIESEL, os estudos envolvendo este promissor combustível foi perdendo força, no Brasil, sobretudo devido aos altos custos de produção, se comparados ao preço do diesel comum no mercado internacional e ao desinteresse dos governos e dos setores produtivos quanto ao apelo ecológico (Parente, 1993; Menezes, 2016).

A discussão sobre a implantação da indústria de biodiesel no Brasil voltou à tona no fim da década de 90, agora em um novo contexto histórico nacional, a saber (Menezes, 2016):

- Mentalidade de responsabilidade socioambiental;
- Crescimento da agricultura brasileira;
- Grandes ofertas de óleo vegetal;
- Estudos consistentes sobre biodiesel;
- Preços crescentes dos combustíveis fósseis.

Neste novo cenário brasileiro, o Ministério de Ciência e Tecnologia do Brasil criou, em 2002, o ProBiodiesel, com o objetivo de incrementar, gradativamente, biodiesel ao diesel utilizados em automóveis brasileiros. A proporção desta mistura seria inicialmente de 5% a partir de 2005, 10% em 2010 e 20% a partir de 2020 (Menezes, 2016). A seguir, encontram-se listados alguns avanços do biodiesel no Brasil nos últimos anos:

- Dos 25 bilhões de litros de biodiesel produzido no mundo, o Brasil é o segundo maior produtor, produzindo 3,8 bilhões em 2016 (Menezes, 2016);
- Faturamento de R\$ 8,5 bilhões em 2015 (ANP, 2016);
- Redução em 30% das importações de diesel, gerando uma economia de R\$ 2,6 bilhões (ANP, 2016);

- Crescimento de 175% na participação da matriz energética entre 2008 e 2015 (ANP, 2016);
- Agregação de R\$ 1 bilhão na utilização de matérias-primas de baixo valor agregado (banha animal e óleo residual) (ANP, 2016);
- Em 2011, a produção de biodiesel aumentou em R\$ 7,1 bilhões o PIB brasileiro e gerou 85 mil novos empregos (Menezes, 2016).

Com as políticas de desenvolvimento do biodiesel dos últimos governos brasileiros, o Brasil pôde observar uma verdadeira explosão na indústria de biodiesel, saltando de 736 m<sup>3</sup> (2005) para 3.801.339 m<sup>3</sup> (2016) sua produção anual de biodiesel (ANP, 2017). Este crescimento na produção nacional de biodiesel se deve sobretudo à obrigatoriedade da mistura do biodiesel puro (B100) ao óleo diesel comercializado no Brasil. A adição de B100 ao diesel fóssil passou de 2% em 2008 para 8% em 2017 (Lei 3.263/2016) (ANP, 2017). Na Figura 2.3, é demonstrada a evolução da produção nacional de biodiesel de 2005 a 2017.

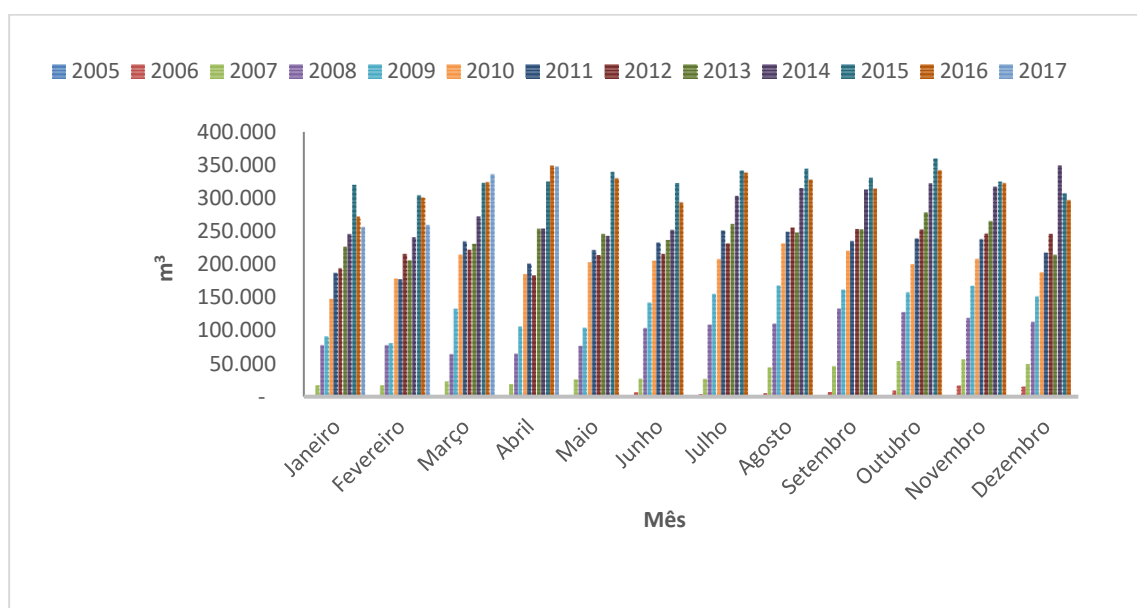


Figura 2.3 - Produção de Biodiesel no Brasil nos últimos 12 anos.

Fonte: ANP (2017) <http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>. Acesso em: 25 junho 2017.

No Brasil, existe uma grande diversidade de fontes de matérias-primas para a produção de biodiesel, tendo em vista a sua considerada extensão territorial e os variados climas presentes no país. Geralmente, a matéria-prima utilizada está ligada ao potencial econômico da região, seu clima e sua vegetação, como a gordura animal e a soja, presentes no sul e centro-oeste do Brasil. Já o Nordeste brasileiro tem como principais matérias-primas para a produção de biodiesel oleaginosas da agricultura familiar e de clima tropical, como o pinhão manso, o algodão, o babaçu e a mamona. A disposição de matérias-primas para a produção de biodiesel, segundo os Estados brasileiros, é apresentada na Figura 2.4.



Figura 2.4 - Principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel, por Estados brasileiros.

Fonte: Carta Maior (2010).

A fim de incentivar a agricultura familiar, principalmente no Norte e Nordeste brasileiro, o governo federal criou o Selo Combustível Social que é obtido pelas indústrias de biodiesel

que compram oleaginosas da agricultura familiar e, em contrapartida, são inseridas no comércio doméstico, além de receber exonerações de PIS/COFINS. Apesar deste Selo buscar o desenvolvimento de regiões rurais pobres do Brasil, essa política não tem surtido grandes efeitos nas regiões Norte e Nordeste do Brasil (Menezes, 2016). Essas duas regiões participam em apenas 0,5% da aquisição de oleaginosas da agricultura familiar para a produção de biodiesel (MDA, 2015).

Apesar do importante crescimento da indústria de biodiesel no Brasil, este aumento na produção de biocombustíveis apresenta-se de forma muito irregular (Figura 2.5), restringindo-se praticamente às regiões do Sul e Centro-Oeste do país. Essa heterogeneidade deve-se principalmente ao forte crescimento das monoculturas de oleaginosas e dos frigoríficos, fortemente presentes naquelas regiões do Brasil. Outro fator que também propiciou este crescimento de agroindústria de biodiesel no Sul e Centro-Oeste do Brasil é a influente ciência desenvolvida pelas universidades dessas regiões nos últimos 20 anos.

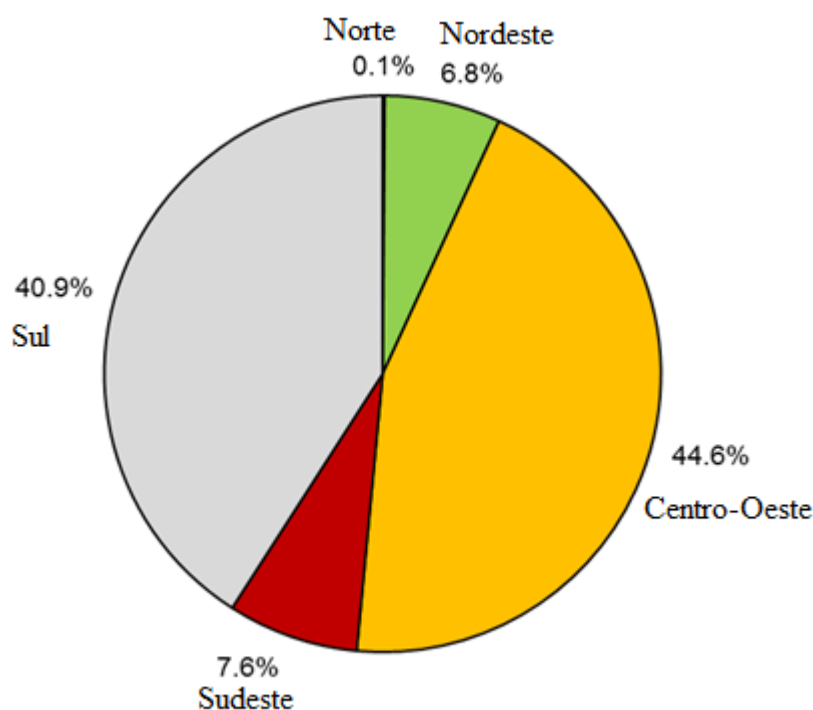


Figura 2.5 - Participação regional na produção de biodiesel no Brasil (2017).

ABIOVE (2017) <http://www.abiove.org.br>. Acesso em: 23 junho 2017.

No tocante à região Nordeste do Brasil, a indústria de biodiesel não tem apresentado significativos crescimentos de produção, apesar do grande potencial dessa região. Também é relevante levar em consideração que, inicialmente, a política de expansão da indústria de biodiesel no Brasil teve como meta desenvolver a agricultura familiar através das plantações de oleaginosas regionais. Porém, essa política de governo tem encontrado obstáculos no Nordeste brasileiro, devido às dificuldades enfrentadas inicialmente e às facilidades de obtenção de matérias-primas na região Sul e Centro-Oeste do Brasil.

### **2.3 – Biodiesel a partir do óleo de algodão**

Devido o seu baixo custo no mercado, sua alta disponibilidade e pelo fato de ser considerado um subproduto, o óleo de algodão se apresenta como uma matéria-prima viável para a produção de biodiesel, levando ao estudo aprofundado, no meio científico, das diversas técnicas de produção do biodiesel a partir dessa fonte de triglicerídeos.

O estudo deste óleo para a produção de biodiesel também é necessário, devido à necessidade de novas fontes de matérias-primas, visto que o óleo de soja ainda ocupa aproximadamente 80% da demanda nacional das indústrias de biodiesel no Brasil (Menezes, 2016). A importância deste estudo também se deve ao crescimento do mercado consumidor de biodiesel no Brasil, com tendência à aceleração, devido a obrigatoriedade da adição de biodiesel ao diesel neste país (10% a partir de 2019) (Menezes, 2016).

É observado, na Figura 2.6, que a maior fração de biodiesel produzido, no Brasil, é originado do óleo de soja e da gordura animal, subproduto dos grandes frigoríficos. Em terceiro lugar, encontra-se o óleo de sementes de algodão, que apresentou seu ápice entre os anos de 2009 e 2012, porém vem perdendo espaço na indústria de biodiesel. O óleo de soja, principal matéria-prima do biodiesel brasileiro, mostra-se como o substrato de transesterificação mais utilizado, devido, sobretudo, ao grande crescimento da cultura dessa oleaginosa no Centro-Oeste e Sul brasileiro. Já a gordura animal é originária dos grandes frigoríficos do sul do país, especializados na indústria de carne e gorduras.



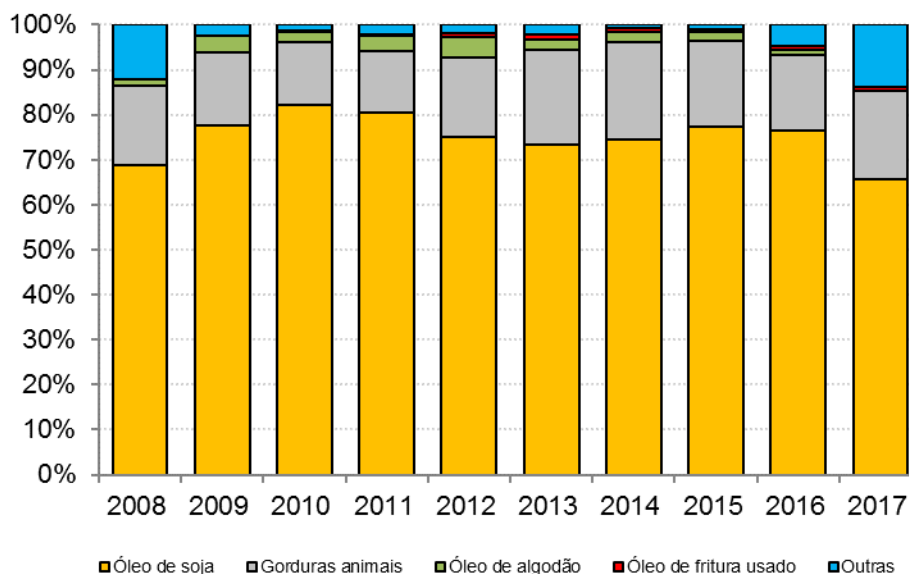


Figura 2.6 - Produção de Biodiesel por matéria-prima no Brasil de 2008 a 2017.

Fonte/Elaboração: ANP/ABIOVE - Coordenadoria de Economia e Estatística

Tendo em vista a consolidação dessas fontes de lipídeos, citados anteriormente, e o vasto espaço para o crescimento da indústria de biodiesel no Brasil, o óleo de algodão mostra-se como uma promissora matéria-prima, com alto potencial para a produção de biodiesel nas variadas regiões do Brasil. Essa diversificação de matéria-prima também assume o papel de regionalizar e expandir o alcance da cadeia produtiva de biodiesel pelo país.

Rashid *et al.* (2009) estudaram a transesterificação pela rota convencional, utilizando diversos tipos de catalisadores homogêneos básicos. Nesse trabalho, os pesquisadores avaliaram as diversas variáveis do processo (temperatura, proporção de catalisador, tempo e agitação dos reagentes), com o objetivo de obter os maiores valores de rendimento em ésteres metílicos (96,9% em 90 min). Os autores concluíram que o óleo de algodão é uma matéria-prima viável para a produção de biodiesel de considerável qualidade.

No trabalho desenvolvido por Alhassan *et al.* (2014), o óleo de algodão foi transesterificado utilizando metanol, misturado com três tipos de co-solventes: a acetona, o diclorobenzeno e o éter etílico. A reação ocorreu em presença de catalisador básico (KOH). Após diversos experimentos, foi obtido o ponto ótimo para esta técnica utilizando co-solventes. Neste estudo, foram atingidos valores próximos a 100% de ésteres a partir do óleo de algodão a 55 °C, com 0,75% em massa de catalisador, em 10 min e razão óleo/metanol de 1:6.

Também há relatos na literatura da utilização de óleo de algodão com alto índice de acidez. Devido a esta acidez, no trabalho desenvolvido por Panagiotopoulos *et al.* (2013), foi realizado o pré-tratamento deste óleo por meio da reação de esterificação com catálise ácida ( $\text{NaOCH}_3$ ). Após o processo de pré-tratamento, o óleo resultante passou pelo processo de transesterificação com catálise básica ( $\text{NaOH}$ ) a  $64\text{ }^\circ\text{C}$ , com razão molar óleo/metanol de 1:6, razão mássica de catalisador de 1% e tempo de reação de 1 h, sendo obtido um biodiesel com teor de ésteres superior a 98%.

Já Nabi *et al.* (2009) produziram biodiesel a partir do óleo de algodão, usando  $\text{NaOH}$  como catalisador. Neste trabalho, não houve o pré-tratamento do óleo e foi obtido o máximo de 77% em conversão, utilizando 0,5% em massa de catalisador a  $55\text{ }^\circ\text{C}$  e razão de metanol de 20% em massa. A reação teve duração de 8 h.

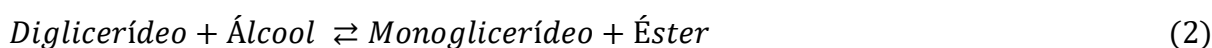
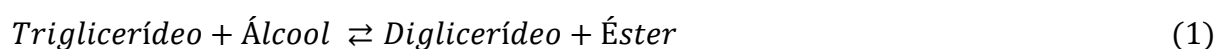
Há relatos, na literatura, de estudos que associaram a transesterificação alcalina do óleo de sementes de algodão, para a produção de biodiesel, com o tratamento do bagaço remanescente das sementes para a produção fermentativa de biohidrogênio (Panagiotopoulos *et al.*, 2013). As sementes de algodão comportaram-se como promissoras fontes de matéria-prima tanto para a produção de biodiesel de alto teor de ésteres e qualidade aceitável, segundo a legislação, quanto para a síntese de hidrogênio.

Cao *et al.* (2014), em seu trabalho, também buscaram agregar valor à cadeia de produção de biodiesel de óleo de algodão. No citado estudo, os autores realizaram etapas sequenciais de extração e transesterificação, simultaneamente, utilizando éter de petróleo e metanol. Os autores concluíram que o processo proposto reduziu a quantidade de metanol necessária para o processo de produção de FAME, e a torta de sementes de algodão final apresentou reduzidos valores da toxina gossipol, sendo possível o uso desse farelo para a alimentação animal.

Song *et al.* (2011) compararam as emissões do biodiesel do óleo de algodão com o diesel fóssil. Em seu trabalho, os autores encontraram reduções de até 64% na quantidade de carbono elementar emitido pela queima do biodiesel em estudo, em relação ao óleo diesel. Os fatores de equivalência tóxica para o biodiesel foram praticamente metade dos valores encontrados para o diesel comum.

## 2.4 – Transesterificação com catálise homogênea

A transesterificação (Equações (1), (2) e (3)) é a reação química reversível entre um triglicerídeo e um álcool nas proporções de 1:3, respectivamente. Os produtos finais desta reação são ésteres alquílicos e glicerol, além de triglicerídeos e diglicerídeos não reagidos. Geralmente, para a produção de biodiesel, são utilizados álcoois de cadeias curtas (metanol e etanol), tendo em vista suas maiores reatividades. Porém, esta reação não é espontânea e requer catalisadores, geralmente ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou bases (KOH e NaOH) fortes.



A transesterificação homogênea envolve somente reagentes na forma líquida, bem como os catalisadores, sendo esses, principalmente, ácidos ou básicos. Para a catálise ácida, o mecanismo reacional equivale à protonação do grupo alquila dos triglicerídeos e ao ataque do álcool ao carbono protonado, formando um tetraedro intermediário. Já na catálise homogênea básica, o mecanismo consiste no ataque nucleofílico do álcool à carbonila dos triglicerídeos (Schuchardt *et al.*, 2008).

A catálise ácida é mais comumente utilizada na transesterificação de óleos com altos teores de ácidos graxos livres (Fukuda *et al.*, 2001; Maçaíra *et al.*, 2011). Os catalisadores ácidos mais utilizados são os ácidos sulfúrico, clorídrico, sulfônico e fosfórico. Uma desvantagem deste tipo de catalisador é a sua sensibilidade à presença de água na matéria-prima (Canakci & Van Gerpen, 1999). Outras desvantagens destes catalisadores são a baixa velocidade reacional, altas razões molares óleo/álcool e pressões moderadas (Helwani *et al.*, 2009).

Na transesterificação utilizando catalisadores básicos, geralmente são usados hidróxidos de metais alcalinos ou alcóxidos (Cetinkaya & Karaosmanoglu, 2004). Esse método apresenta várias vantagens, entre elas o seu baixo custo e altos rendimentos reacionais (Fukuda *et al.*, 2001). As desvantagens são as dificuldades de separação da glicerina, necessidade de óleos com

pequenas concentrações de água e ácidos graxos livres, além de necessitar de purificação para a retirada do catalisador (Fukuda *et al.*, 2001; Maçaíra *et al.*, 2011). Na Figura 2.7, são mostrados os mecanismos de reação com catalisadores homogêneos.

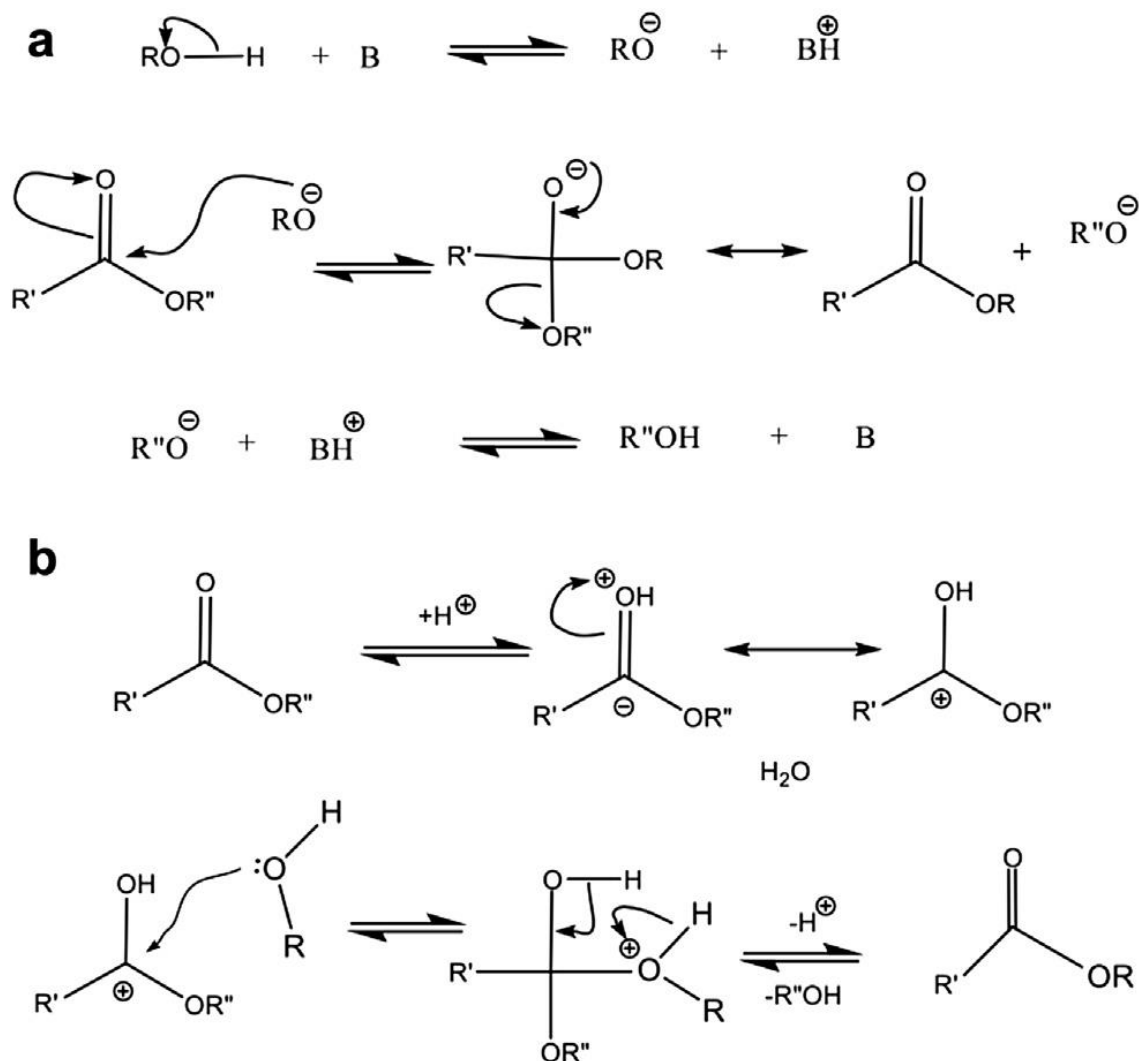


Figura 2.7 - Mecanismo de reação com catalise básica (a) e ácida (b).

Fonte: Aransiola *et al.* (2013)

## 2.5 – Transesterificação com catálise heterogênea

Ao contrário da catálise homogênea, neste tipo de técnica, o catalisador pode ser reaproveitado, gerando diminuição de gastos quanto à matéria-prima necessária para a produção de biodiesel. Os catalisadores heterogêneos podem ser utilizados várias vezes sem a

necessidade de purificação, além de sua viabilidade tanto em processos contínuos como em batelada (Endalew *et al.*, 2011; Yan *et al.*, 2010).

Neste processo, é dispensável a etapa de lavagem com água e neutralização do biodiesel em decorrência do uso de catalisadores ácidos ou básicos. Por isso, ocorre a diminuição dos custos e do tempo necessário para se produzir o biodiesel (Yan *et al.*, 2010). Outra vantagem oriunda do uso destes catalisadores é a sua longa vida de uso e o seu preço relativamente baixo em comparação aos catalisadores homogêneos (Yan *et al.*, 2010).

Geralmente, são utilizados dois tipos de catalisadores heterogêneos, os ácidos e os básicos. Os ácidos são capazes de catalisar a transesterificação e a esterificação simultaneamente, sendo, portanto, viáveis para a reação envolvendo óleos de baixa qualidade quanto à acidez (Maçaíra *et al.*, 2011). Estes tipos de catalisadores também são pouco corrosivos e menos tóxicos que os homogêneos, além de apresentar uma larga faixa de acidez (Zhang *et al.*, 2010).

A transesterificação com catálise heterogênea foi estudada por Jesus (2010), onde o óleo de soja foi avaliado para a produção de biodiesel, utilizando hidrotalcita, como catalisador, além de metanol e etanol em um reator tubular pressurizado. No referido trabalho, o autor obteve a conversão máxima em ésteres metílicos (91,8%) na pressão de 150 bar, a 300 °C, razão molar óleo/etanol 1:30 e fluxo volumétrico 0,5 mL/min. Jesus (2010) também observou que o catalisador estudado apresentou estabilidade em até 46 h de processo.

## **2.6 – Transesterificação assistida de ultrassom**

Esta metodologia, geralmente, é realizada em banhos ultrassônicos nos quais frascos de Erlenmeyer ou balões de vidro são imersos. A forma de trabalho destes banhos de ultrassom é por pulsação (descontínuo) ou pelo método contínuo.

A utilização de ultrassom nas reações de transesterificação tem como objetivo a emulsificação dos reagentes presentes no meio reacional, devido, sobretudo, à turbulência das bolhas geradas radialmente pelo equipamento de ultrassom. Esta técnica também é responsável por modificar a área dos catalisadores, melhorando o contato do mesmo com os outros reagentes (Veljkovi *et al.*, 2012).

Diversos estudos, utilizando agitação com ultrassom, são encontrados na literatura. Jianbing *et al.* (2006), utilizando óleo de soja, etanol e KOH, obtiveram rendimentos em ésteres etílicos de 95,6% na temperatura ambiente, em 60 min. Já Roberto *et al.* (2007) produziram biodiesel a partir de óleo de girassol e metanol, catalisados com NaOH. Os mesmos também realizaram a transesterificação em temperatura ambiente, obtendo rendimentos em FAME de 80 a 95% em 50 min.

## 2.7 - Transesterificação assistida de micro-ondas

A produção de biodiesel por este método é uma novidade no meio científico, com poucos trabalhos publicados. Entretanto, esta metodologia se apresenta como uma ótima via para a diminuição do tempo de reação e melhora nos valores de rendimentos. Segundo Lertsathapornsuk *et al.* (2008), que produziram biodiesel a partir de óleo de palma, o mecanismo deste procedimento se dá pela absorção da radiação pelo grupo hidroxila do catalisador, tornando seu entorno bem mais aquecido que o meio ambiente, diminuindo consideravelmente a energia de ativação da reação de transesterificação.

Segundo Chen *et al.* (2012), outro mecanismo deste método é a solubilidade ocasionada pela reorientação dos dipolos do metanol, visto que este álcool é um bom receptor de micro-ondas. Estes autores alcançaram altos valores de rendimento em ésteres (97,9%) em apenas 3 min, porém os mesmos concluíram que o uso excessivo desta metodologia ocasiona danos às moléculas do óleo. Os mesmos utilizaram o óleo de cozinha como matéria-prima. Esta mesma matéria-prima também foi utilizada por Zhang *et al.* (2012) para a produção de biodiesel com aquecimento por micro-ondas.

Sherbiny *et al.* (2010) observaram que o uso de micro-ondas para o aquecimento da transesterificação é uma ótima saída para os processos que utilizam óleos com grandes teores de ácidos graxos livres e alto índice de acidez, retirando assim a necessidade de uma etapa de esterificação antes do processo de transesterificação. Também foi observado neste mesmo trabalho que esta via aumenta a velocidade de reação e melhora o processo de separação de fases após a reação.

Também há na literatura trabalhos que utilizaram micro-ondas para produzir biodiesel a partir de óleo de algodão. Em seu estudo, Azcan & Danisman (2007) reagiram óleo de algodão

com metanol, utilizando KOH como catalisador, com aquecimento de micro-ondas. Foram observados reduzidos tempos de reação (7 min), utilizando micro-ondas, em relação ao método de aquecimento convencional (30 min), para rendimentos similares. Concluiu-se que a utilização de micro-ondas reduz consideravelmente o tempo da reação de transesterificação para a obtenção de ésteres metílicos.

## 2.8 – Transesterificação com catálise enzimática

A fim de solucionar vários problemas decorrentes da aplicação de catalisadores convencionalmente utilizados nas indústrias e pesquisas científicas, surgiu uma nova técnica de catálise deste tipo de reação, a catálise enzimática, capaz de evitar alguns pré-tratamentos e problemas advindos do processo de purificação do biodiesel. As enzimas usadas nas reações catalisadas por enzimas são as lipases produzidas por microorganismos vegetais e animais (Gog *et al.*, 2012; Szcze *et al.*, 2009).

As lipases, também chamadas de triacilglicerol acil-hidrolases, agem nas ligações éster dos ácidos graxos, hidrolisando os triacilgliceróis em diacilglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol (Houde *et al.*, 2004). Diversos fatores podem influenciar a transesterificação enzimática, como a temperatura, a quantidade e tipo de enzima empregada, a quantidade de água, a adição de solventes, os suportes para a imobilização das enzimas etc (Abril, 2012).

As reações envolvendo enzimas apresentam altas seletividades na produção de ésteres metílicos (Fukuda *et al.*, 2001; Nouredini *et al.*, 2005; Dizge & Keskinler, 2008). Outra relevante característica é a boa separação da glicerina obtida como subproduto, em comparação à catálise alcalina (Fukuda *et al.*, 2001). Entretanto a utilização de enzimas necessita da adição de água ou de um solvente orgânico na mistura reacional. Outras desvantagens são o alto preço das enzimas e as baixas taxas de reação de transesterificação (Bajaj *et al.*, 2010).

## 2.9 – Transesterificação em meio supercrítico

Apesar da transesterificação homogênea ser a rota mais usualmente utilizada nas indústrias de biodiesel, esta técnica apresenta sérias desvantagens, como a dificuldade do

processo de purificação, além da necessidade de matérias-primas de alta qualidade e isentas de água. Uma alternativa a este processo é a transesterificação supercrítica, que apresenta taxa reacional superior à técnica convencional e não necessita de matérias-primas de qualidade (Saka e Kusdiana, 2001).

Devido às taxas de reação maiores, o processo de transesterificação supercrítica industrial necessita de reatores com volumes reduzidos. Já a ausência de catalisadores facilita a etapa de purificação do biodiesel, devido à facilidade de separação da glicerina (Glisic & Skala, 2009). Apesar das variadas vantagens do processo em condições supercríticas, este método enfrenta forte oposição, sobretudo por causa do consumo excessivo de energia para a obtenção de biodiesel nessas condições severas.

Glisic & Skala (2009) compararam, a partir de simulações, a transesterificação com e sem a presença de catalisadores homogêneos, em que a reação não catalisada ocorreu em condições supercríticas. Foi constatado que, apesar da necessidade de grandes quantidades de energia na rota supercrítica, este método obteve altos rendimentos em FAME (97%) em tempos reduzidos (30 min). Os mesmos autores também concluíram que a reação homogênea, utilizando catalisadores, consumiu mais energia na etapa de purificação do biodiesel e dos subprodutos, em relação ao método supercrítico.

Ainda no trabalho de Glisic & Skala (2009), foi observado que o alto consumo de energia na etapa de preaquecimento do óleo para a transesterificação supercrítica pode ser compensado na recuperação desse calor em etapas posteriores do processo, tornando o processo mais rentável. Esses autores concluíram que essas duas técnicas de produção de biodiesel podem consumir quantidades de energia aproximadas.

Outro fator que é levado em consideração na comparação dessas duas técnicas é a produção e comercialização da glicerina produzida durante o processo. A técnica supercrítica exige menos esforço para a purificação da glicerina produzida, reduzindo, desta forma, os custos para a comercialização da mesma (Kusdiana & Saka, 2001; Demirbas, 2002).

Na literatura, são indicadas algumas alternativas para tornar a transesterificação supercrítica mais viável economicamente e para reduzir as degradações térmicas dos produtos da reação (Silva & Oliveira, 2014):

1. Uso de catalisadores heterogêneos;
2. Utilização de co-solventes no processo;



3. Hidrólise dos triglicerídeos em condições subcríticas, seguida de esterificação dos ácidos graxos;
4. Estudo de diferentes arranjos de reatores contínuos e em batelada;
5. Aplicação de duas etapas para a síntese de biodiesel, com a primeira etapa responsável pela retirada da glicerina.

Segundo Silva & Oliveira (2014), a técnica de transesterificação sem catalisadores mostra-se eficiente devido à melhor homogeneização dos reagentes e à melhor transferência de massa, proporcionadas pelas condições acima do ponto crítico do álcool. Outra explicação para a eficiência da transesterificação supercrítica é o fato do etanol se comportar como um catalisador ácido (Kusdiana & Saka, 2004).

O fenômeno de homogeneização citado anteriormente é observado na Figura 2.8, onde é nítido o aumento da solubilidade do óleo no álcool, devido ao aumento da temperatura em condições de pressão supercrítica. Como se vê, a mistura é praticamente solúvel por completo em temperatura igual ou superior a 400 °C, facilitando o contato entre os reagentes e, conseqüentemente, a reação de transesterificação.

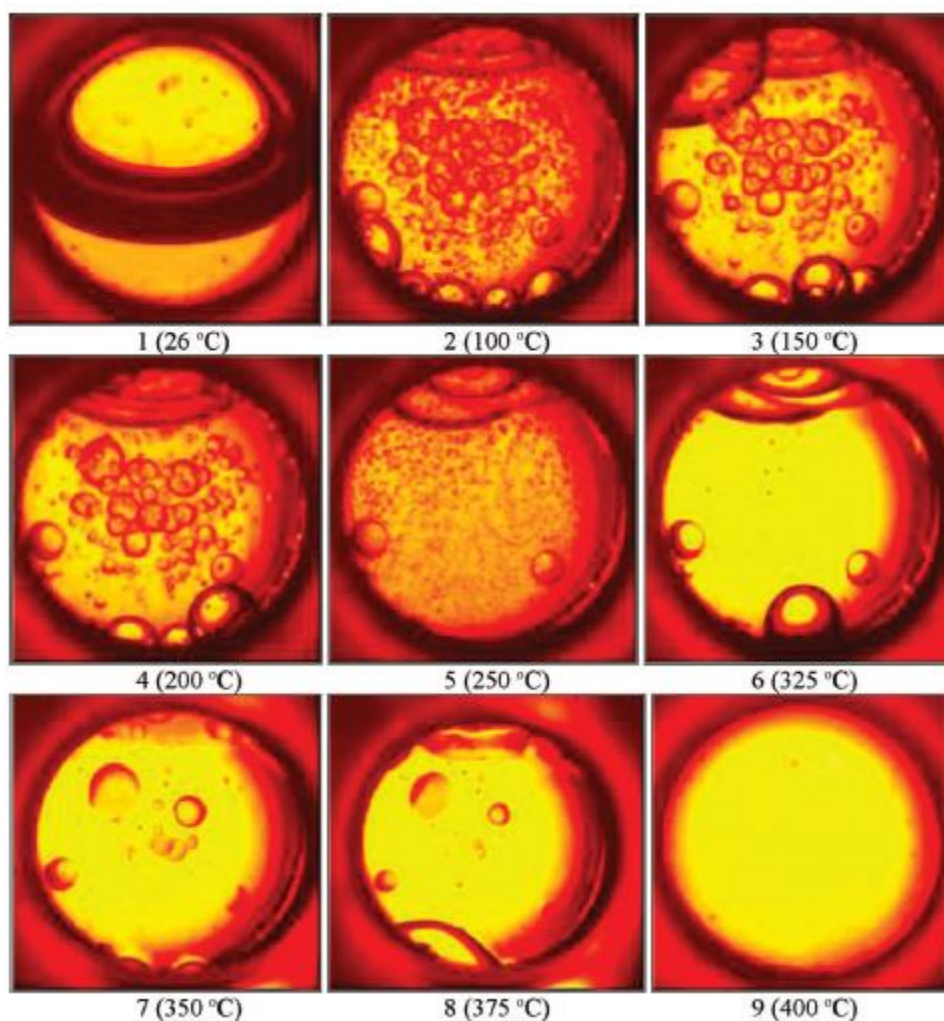


Figura 2.8 - Miscibilidade da mistura óleo-álcool.

Fonte: Anitescu *et al.* (2008).

A transesterificação supercrítica ainda é um campo aberto para estudos de intensificação do processo, devido às diversas variáveis envolvidas (temperatura, pressão, razão molar, tempo de reação, óleo e álcool utilizados, variedades de reatores etc). Tomić *et al.* (2015) discutiram que a temperatura é a variável de processo que mais influencia o rendimento em FAME, em relação à pressão e ao tempo de reação. Porém, em baixas temperaturas, o incremento da pressão melhora a taxa de reação. Estes autores também afirmam a importância do estudo das melhores condições de operação, pois o rendimento tem efeito crucial sobre o processo e, conseqüentemente, sobre a questão ambiental. Portanto, a busca pelas melhores condições e por substratos de baixo custo comercial é primordial para o desenvolvimento desta tecnologia (Micic *et al.*, 2014).

Outro fator relevante é o impacto ambiental ocasionado pelo processo de produção do biodiesel. Entre os efeitos negativos da técnica convencional de produção de biodiesel está a produção de efluentes que necessitam ser tratados, devido à presença de rejeitos. Foi constatado por Kiwjaroun *et al.* (2009) que a técnica supercrítica tem impacto menor sobre a produção de efluentes em relação à catálise alcalina, porém ainda necessita de estudos mais aprofundados para o melhoramento da técnica supercrítica.

Outros autores também investigaram a transesterificação supercrítica em reatores contínuos, ficando mais evidenciado o efeito da temperatura sobre o rendimento de reação (Silva *et al.*, 2014; Gonzalez *et al.*, 2013; Ang *et al.*, 2015). Silva *et al.* (2010) relataram em seu estudo que o efeito da temperatura é mais acentuado nos primeiros tempos de residência. Já Abdala *et al.* (2014), utilizando óleo de fritura, metanol e etanol supercríticos, concluíram que os melhores rendimentos em ésteres são obtidos em temperaturas mais elevadas, porém estes mesmos autores observaram altos valores de decomposição térmica, devido às severas condições do processo. Com relação à pressão do sistema, esta variável pode afetar positivamente o rendimento, devido, sobretudo, à influência sobre a densidade e a viscosidade do fluido próximo ao ponto crítico. Este efeito geralmente proporciona incrementos nos valores de rendimento em ésteres (Silva *et al.*, 2014).

### **2.9.1 – Estado da Arte - transesterificação supercrítica**

A transesterificação supercrítica apresenta estudos consolidados na literatura mundial, envolvendo diversas fontes de matérias-primas e técnicas para a obtenção de biodiesel. De modo geral, os trabalhos desenvolvidos buscam tornar a transesterificação supercrítica uma técnica mais viável para a aplicação industrial.

Em relação ao tipo de álcool utilizado para a transesterificação supercrítica, Tan *et al.* (2010) compararam o metanol e o etanol em condições supercríticas para a produção de biodiesel a partir do óleo de palma. O rendimento máximo em ésteres, obtido com metanol supercrítico, foi de 81,5% (349 °C, razão molar 1:33, 29 min). Já com a utilização do etanol, nas mesmas condições, foi obtido o rendimento de 79,2% (372 °C, razão molar 1:40, 16 min) em ésteres etílicos, mostrando que a transesterificação com etanol supercrítico exige maiores temperaturas e quantidade de álcool.

Vieitez *et al.* (2012) estudaram a viabilidade de adição de ácidos graxos livres (AGL) para tornar a transesterificação supercrítica mais eficiente. Em seu trabalho, que analisou diferentes fontes de óleos vegetais, foi obtido rendimento de 53% em FAEE a 300 °C e 200 bar; já com a presença de 10% de AGL, o rendimento aumentou para 91% nas mesmas condições citadas anteriormente. Os autores concluíram que os AGL, presentes em matérias-primas consideradas de baixa qualidade, podem facilitar o processo de transesterificação em condições supercríticas. Esse fenômeno se deve a três fatores, segundo os autores: efeito catalítico dos AGL, diluição do glicerol produzido (que poderia participar de reações paralelas) e esterificação dos AGL, produzindo ésteres etílicos.

O óleo de coco foi avaliado como substrato para a síntese de biodiesel com metanol supercrítico, em presença de alguns co-solventes. Entre o CO<sub>2</sub>, propano, hexano, heptano, ciclohexano, tolueno e éter, este último foi considerado o co-solvente mais eficiente (Jiang & Tan, 2012).

Guerrero *et al.* (2013) compararam a transesterificação supercrítica com e sem a presença de catalisadores para a produção de biodiesel a partir do óleo de mamona. Com 0,1% em massa de NaOH, 300 °C, 95,2 bar, razão molar óleo/etanol 1:40 e 10 min de reação, foi obtido rendimento de 98,94% em ésteres. Já sem a presença de catalisadores, foi obtido rendimento de 56,17%, com temperatura de 350 °C, pressão de 145 bar, razão molar 1:40 e 10 min de reação. A cinética de reação obtida para a transesterificação do óleo de mamona foi de pseudo primeira ordem.

Visando solucionar um dos principais problemas da transesterificação em condições supercríticas, que é o alto consumo de energia, Manuale *et al.* (2015) desenvolveram um processo integrado para produção supercrítica de biodiesel. Nesse fluxograma integrado, os autores propuseram a reutilização da energia do reator para o aquecimento do vaso de separação do metanol não reagido. O processo proposto apresentou resultados de recuperação de energia relevantes, quando simulado no simulador UNISIM.

Já Hongyan *et al.* (2016) estudaram a viabilidade de óleo de Xanthoceras para a produção supercrítica de ésteres metílicos. No referido estudo, foi utilizada a resolução da equação do modelo de regressão e superfície de resposta com o software Design Expert, a fim de obter as condições ótimas para a produção de ésteres. O rendimento ótimo alcançado foi de 98,89% em FAME, com pressão de 220,7 bar, 380,68 °C e razão volumétrica metanol/óleo 3,03. O modelo

foi confirmado através de experimentos, que comprovaram a viabilidade dessa técnica para a indústria.

A viabilidade de produção de biodiesel a partir do óleo de canola e do 1-butanol supercrítico foi estudada por Farobie *et al.* (2017). O estudo ocorreu em um reator de fluxo contínuo com temperaturas variando de 270 a 400 °C, tempo de residência 5 – 30 min, pressão 200 atm e razão molar óleo/álcool 1:40. O estudo cinético mostrou que o álcool 1-butanol apresentou taxas de reação inferiores ao metanol, etanol e 1-propanol, como era previsto. O maior rendimento (94,73%) foi obtido a 400 °C em 14 min.

Alguns pesquisadores também têm desenvolvido trabalhos de síntese de biodiesel a partir de algas e metanol supercrítico (Shirazi *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2017). Shirazi *et al.* (2017) produziram biodiesel em batelada a partir da biomassa da alga *S. platensis*, utilizando hexano como co-solvente, sendo obtidos rendimentos em FAME entre 0,44 e 99,32%. Já Zhou *et al.* (2017) avaliaram a capacidade de produção de biodiesel a partir das microalgas *Chrysohyta* e *Chlorella sp.*, com rendimentos de 56,31 e 63,78% em ésteres, respectivamente. Nesse trabalho, foram realizadas as operações de extração do óleo e transesterificação em série.

Alguns trabalhos têm estudado o uso de óleos não comestíveis para a produção de biodiesel, como os autores Martínez *et al.* (2017), que utilizaram o óleo de sementes de tabaco. Esses autores realizaram a transesterificação com metanol supercrítico em diversas condições (P = 120 a 430 bar; T = 250 a 350 °C; tempo = 15 a 90 min; razão molar = 1:43). Também foi observada a forte degradação térmica dos ésteres insaturados nas altas temperaturas. Na Tabela 2.2, estão listados diversos trabalhos que estudaram a transesterificação em condições supercríticas, com suas respectivas condições ótimas para a síntese de ésteres de ácidos graxos.

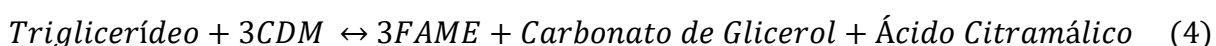
Tabela 2.2 – Síntese de trabalhos de transesterificação supercrítica (melhores condições).

Substrato	P (bar)	T (°C)	Razão Molar/Mássica Óleo/Álcool	Tempo de Reação (min)	Reator	Rendimento (%)	Referência
Soja	200	350	1:40 (etanol)	15	Tubular	80	Silva <i>et al.</i> (2007)
Palma	250	349	1:33 (metanol)	29	Batelada	81,50	Tan <i>et al.</i> (2010)
Palma	250	372	1:40 (etanol)	16	Batelada	79,20	Tan <i>et al.</i> (2010)
Coco	148	285	1:30:3(metanol- heptano)	20	Batelada	77,20	Jiang & Tan (2012)
Soja	200	300	1:40(etanol- 10% AGL)	49	Tubular	91	Vieitez <i>et al.</i> (2012)
Mamona	95,20	300	1:40 (metanol- 0,1 NaOH)	10	Batelada	98,94	Guerrero <i>et al.</i> (2013)
Mamona	145	350	1:40 (metanol)	10	Batelada	56,17	Guerrero <i>et al.</i> (2013)
Lodo	136	320	80% (etanol)	50	Batelada	55,30	Soto <i>et al.</i> (2013)
Soja	200	320	1:15 (etanol)	50	Tubular	62,50	Rade <i>et al.</i> (2015)
Alga	66,10	244,9	1:8:4 (metanol- hexano)	30	Batelada	99,32	Shirazi <i>et al.</i> (2017)
Alga	200	340	1:84 (metanol)	120	Tubular	56,31	Zhou <i>et al.</i> (2017)
Alga	200	340	1:84 (metanol)	120	Tubular	63,78	Zhou <i>et al.</i> (2017)
Tabaco	260	300	1:43 (metanol)	90	Batelada	92,80	Martinez <i>et al.</i> (2017)

## 2.10 – Interesterificação supercrítica

Após constantes avanços para a síntese de biodiesel, uma nova técnica vem sendo aprimorada: a produção de biodiesel em condições supercríticas, sem a utilização de catalisadores e livre de glicerina. Dentre as vantagens desta técnica (em relação à transesterificação com álcoois), destaca-se o fato de que ela sintetiza, simultaneamente, biocombustíveis e aditivos (Komintarachat *et al.*, 2015).

A produção de biodiesel livre de glicerina, por este processo pode ocorrer em uma única etapa ou em duas etapas. Quando ocorre em uma única etapa, o triglicerídeo reage diretamente com o reagente (acetato de metila ou carbonato de dimetila), sob condições supercríticas. Esse processo em uma única etapa ocorre entre o substrato oleaginoso e o acetato de metila (AM) ou o carbonato de dimetila (CDM), ambos acima de suas condições críticas (Ilham & Saka, 2009). A temperatura e a pressão crítica do AM são 233,5 °C e 46,9 bar, respectivamente. Já as condições críticas para o CDM são 274,9 °C e 46,3 bar. Na reação envolvendo o carbonato de dimetila, ocorrem três etapas. A primeira etapa consiste na reação entre o triglicerídeo (TG) e o CDM, produzindo carbonato de metila diglicérico que irá reagir com outra molécula de CDM, originando uma molécula de carbonato de metila monoglicérico. Por fim, esta molécula irá reagir com mais uma molécula de CDM, que irá gerar como produto final ésteres metílicos (Ilham & Saka, 2009). A Equação (4) mostra a reação global citada.



A interesterificação com acetato de metila passa por três reações sequenciais reversíveis. Primeiro, o TG e uma molécula de AM reagem, gerando uma molécula de monoacetinadiglicerídeo (MAG) e FAME. Em seguida, diacetinamonoglicerídeo (DAG) e FAME são gerados a partir de MAG e acetato de metila. Finalmente, triacetina e FAME são gerados a partir de DAG e acetato de metila. As reações sequenciais de interesterificação para a produção de FAME e triacetina são apresentadas na Figura 2.9.

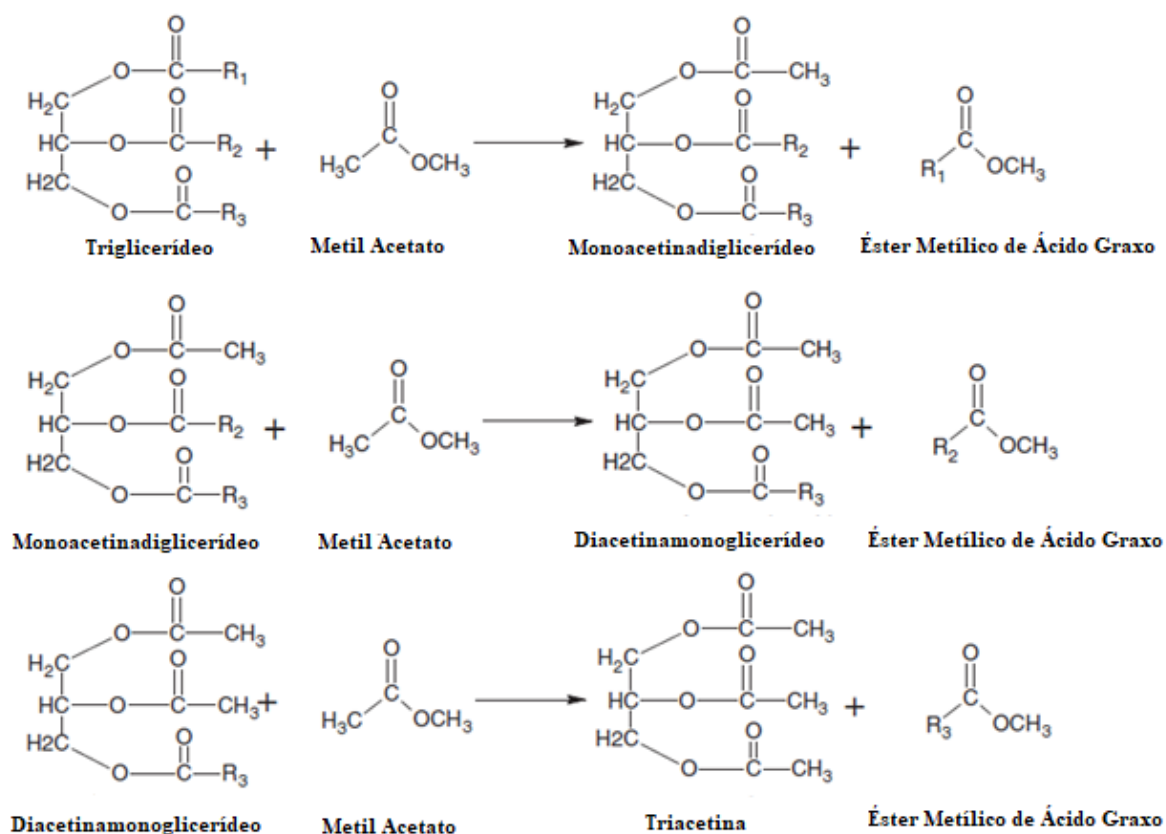
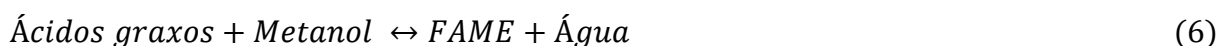
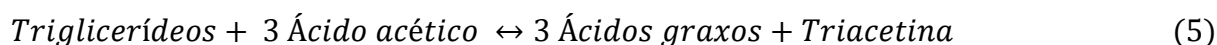


Figura 2.9 – Reações sequenciais para a produção de FAME e triacetina por interesterificação.

Fonte: Maddikeri *et al.* (2013) (adaptado).

Experimentalmente, a síntese de biodiesel pode ocorrer em uma única etapa, com a mistura do óleo e dos reagentes, ou em duas etapas, onde os triglicerídeos são convertidos primeiramente a ácidos graxos livres, sendo posteriormente convertidos a ésteres. Este processo foi proposto por Saka *et al.* (2010), a fim de tornar as condições das reações supercríticas mais suaves. Inicialmente, a reação ocorre entre o ácido acético e triglicerídeos, produzindo ácidos graxos livres (Equação 5), os quais se combinam posteriormente com metanol em uma segunda etapa (Equação 6). Os autores observaram que o ácido acético atua como um acelerador da reação na primeira etapa. Já Goembira & Saka (2014) desenvolveram uma nova técnica de interesterificação, utilizando aditivos (água, ácido oléico, metanol e ácido acético), a fim de amenizar as condições de operação e aumentar o rendimento do processo. Esta técnica unificou as duas etapas descritas anteriormente em uma única etapa, facilitando o processo. Ainda foi constatado que os maiores rendimentos ocorreram com a adição de ácido acético e água simultaneamente, devido à acidólise e hidrólise dos triglicerídeos que produziram ácidos graxos que são mais reativos em presença de acetato de metila.





Dentre as várias vantagens do processo livre de glicerina, em presença de acetato de metila, está a produção da triacetina, que é considerada um aditivo do biocombustível, responsável pela melhora na atividade dos motores a diesel, além de se comportar como um agente anti-detonante. Já o carbonato de glicerol, subproduto da reação envolvendo o CDM, é comercializado como um substituto a derivados de petróleo como o carbonato de etileno e o carbonato de propileno, que dão origem à diversos polímeros (Ilham & Saka, 2011). Outra vantagem deste processo é a viabilidade de utilização de matérias-primas de baixa qualidade, ricas em água e ácidos graxos livres (Niza *et al.*, 2013). Essa característica coloca esta técnica como vantajosa em relação à transesterificação convencional, que exige matérias-primas de baixos teores de ácidos graxos livres e água. Por outro lado, embora ocorra em condições brandas, a técnica convencional necessita de processos dispendiosos de separação e purificação (Abbaszaadeh *et al.*, 2012; Lourinho & Brito, 2015; Baskar & Aiswarya, 2016).

Em relação à tecnologia supercrítica, esta técnica propicia uma redução nos diversos obstáculos encontrados nas técnicas convencionais: redução das etapas de purificação, maior solubilidade dos reagentes, maior eficiência das transferências de massa, reações mais velozes, além da possibilidade de utilização de matérias-primas de baixa qualidade.

Porém, uma séria desvantagem do processo livre de glicerina são as severas condições de processamento, exigindo excessiva quantidade de energia, sendo, por vezes, gasta mais energia para produzir o biodiesel que a quantidade de energia produzida por este mesmo biocombustível (Tan & Lee, 2011).

Diversos autores estudaram a técnica de interesterificação supercrítica. Vários óleos e gorduras foram avaliados na síntese de ésteres alquílicos, como óleos de colza, soja, macaúba, palma etc (Goembira & Saka, 2013; Doná *et al.*, 2013; Komintarachat *et al.*, 2015). Os trabalhos envolvendo esta técnica alcançaram resultados relevantes, porém ainda é necessário o estudo mais aprofundado das variáveis do processo, como temperatura, razão óleo/acetato de alquila, pressão, tempo de reação, tipo de reator, reagentes etc.

Na Tabela 2.3, podem ser observadas as principais diferenças entre as técnicas de transesterificação com catálise homogênea e em meio supercrítico, além da rota de interesterificação supercrítica.

Tabela 2.3 - Principais diferenças entre a transesterificação com e sem a presença de catalisadores e a interesterificação supercrítica.

	Transesterificação Homogênea	Transesterificação Supercrítica	Interesterificação Supercrítica
Temperatura (°C)	30 – 75	250 – 450	250 – 450
Pressão (atm)	Atmosférica	100 – 300	100 – 300
Razão Molar Óleo/Álcool- Acetato	1:6 – 1:12	1:20 – 1:60	1:20 – 1:60
Tempo (min)	60 – 180	5 – 90	5 – 90
Catalisadores	Necessita	Não necessita	Não necessita
Glicerina	Produz	Produz	Não produz
Purificação	Difícil	Fácil	Fácil
Índice de Acidez	Fator limitante	Indiferente	Indiferente
Presença de água	Prejudicial	Facilita	Facilita

Entretanto, não há relatos atuais na literatura sobre a produção de biocombustíveis a partir de óleo de algodão com acetato de metila, em condições supercríticas, usando reatores de fluxo contínuo. Desse modo, esta investigação experimental vem avaliar tal possibilidade de produção alternativa de biocombustíveis. A matéria-prima, o óleo de algodão, é disponível e de baixo custo no Brasil, principalmente na região nordestina, sendo importante como fonte de energia renovável para a sustentabilidade do processo. Porém, o óleo de sementes de algodão apresenta, em sua composição química, um elevado teor de triglicerídeos insaturados (75,02%) (Alhassan *et al.*, 2014), o que eleva a possibilidade de ocorrência da degradação térmica, reduzindo o rendimento em ésteres.

### 2.10.1 – Estado da Arte - interesterificação supercrítica

Atualmente, a interesterificação supercrítica tem chamado a atenção de diversos pesquisadores, sendo encontrados na literatura importantes estudos com este foco. Os trabalhos

desenvolvidos buscam novas fontes de matérias-primas para a produção de biodiesel por esta técnica, além de vias que gerem rendimentos consideráveis em condições de menor tempo e de pressão e temperatura brandas.

Campanelli *et al.* (2010) estudaram a utilização de diversos óleos comestíveis para a produção supercrítica de biodiesel, em um reator em batelada, a partir do acetato de metila e com a adição de ácido acético. Foi observado que a adição de ácido acético melhorou o rendimento em triacetina, devido à diminuição da degradação térmica dessa substância. Desta forma, o rendimento total máximo obtido passou de 103 para 106%, quando adicionado 5% de ácido acético, e nas condições de processo a 345 °C, 200 bar, em 50 min de reação. Na comparação entre o óleo de soja, o de girassol e o de pinhão-manso, foi observado que o grau de acidez destes óleos não interferiu no rendimento final da reação de interesterificação.

Foi realizada por Tan *et al.* (2011) a avaliação comparativa entre os métodos supercrítico e com catálise heterogênea, ambos livres de glicerina. Também foi avaliada a interferência da água no rendimento final. Neste estudo, foi obtido o rendimento máximo (99%) a 400 °C e 220 bar, com razão molar 1:30 e tempo de reação de 60 min, utilizando a técnica de acetato de metila em reator descontínuo. Foi observado que, em temperaturas superiores a 400 °C, o rendimento não aumentou, mesmo a temperatura tendo influência positiva. Em relação à razão molar, com quantidades superiores de acetato de metila (1:30), o rendimento apresentou diminuição devido à diluição dos substratos.

Niza *et al.* (2013) estudaram a degradação térmica gerada em altas temperaturas no processo em batelada. Foi estudada a viabilidade do óleo de pinhão-manso para a produção de biodiesel em presença de acetato de metila. Seu melhor resultado ocorreu a 400 °C e pressão de 47 bar, sendo obtido um rendimento de 68,25% em ésteres. Porém, foram relatados altos valores de degradação térmica a 390 °C, principalmente dos ésteres poliinsaturados. Nesse mesmo estudo, foi apurado que as temperaturas mais viáveis para a produção de biodiesel a partir desta técnica não devem ultrapassar 360 °C, devido às degradações térmicas.

Goembira & Saka (2013) desenvolveram um estudo de produção de biodiesel a partir do óleo de canola e acetato de metila. Os mesmos obtiveram seu melhor resultado (96,7%) a 350 °C, 200 bar, razão molar 1:42 e tempo de reação de 45 min, em um processo contínuo. Porém, foi observado, neste estudo, que um verdadeiro ponto ótimo não poderia ser atingido, devido aos altos graus de decomposição. Também foi visto que o excesso de acetato de metila gerou um efeito protetor em relação à decomposição térmica, porém acima da razão molar 1:42 não

houve mais acréscimo no rendimento da reação. Em relação à pressão, foi visto que, a partir de 200 bar, não ocorreram aumentos significativos de rendimento. No estudo da decomposição térmica, os autores concluíram que os produtos que mais sofreram degradação em altas temperaturas foram os ésteres poliinsaturados (C18:2 e C18:3) e a triacetina.

Foi estudada por Doná *et al.* (2013) a viabilidade de produção de biodiesel livre de glicerina em um reator empacotado, utilizando óleo de soja e macaúba. A pressão foi mantida fixa em 200 bar, a temperatura variou entre 300 e 400 °C e a razão mássica óleo/acetato de metila, de 1:2 a 1:5. Com o óleo de soja, foi observado um grau de decomposição de 48% a 350 °C. Também foi constatado que o aumento da quantidade de acetato de metila leva ao aumento da degradação térmica e que o teor de ácidos graxos livres interfere fortemente no rendimento reacional, sendo que altos valores de ácidos graxos livres da macaúba ocasionaram rendimentos mais consideráveis em relação ao óleo de soja.

Já Goembira & Saka (2014) estudaram a reação de interesterificação do óleo de canola em um processo em batelada, utilizando aditivos a fim de diminuir o fenômeno de degradação térmica, ocasionada pelas altas temperaturas dos processos supercríticos. Foram utilizados como aditivos o ácido acético, ácido oleico, metanol e água destilada. O ponto ótimo deste estudo foi obtido a 350 °C, 200 bar, razão molar óleo/acetato de metila 1:42 e tempo de reação de 45 min, sendo obtido um rendimento de 96,7%. Porém, foi descoberto que a adição do ácido acético em solução aquosa possibilita amenizar as condições do processo supercrítico. Foi obtido um rendimento de 96,8% em ésteres a 300 °C, 200 bar e 45 min, com a adição de 10% em peso de solução aquosa de ácido acético com concentração de 26% em peso. Também foi observado que o rendimento em triacetina foi elevado de 8,8 para 12,9% em peso. Isto se deve ao fato do ácido acético levar à formação de ácidos graxos livres que são mais reativos que os triglicerídeos presentes nos óleos (Saka & Isayama, 2009). A adição da água ao processo levou à formação de ácidos graxos livres devido à reação de hidrólise. Goembira & Saka (2014) também chegaram a 93,1% de rendimento em ésteres em apenas 15 min de reação a 350 °C, 200 bar, com a adição de 10% de solução aquosa de ácido acético (26% em massa).

Komintarachat *et al.* (2015) estudaram a reação de interesterificação entre o óleo de palma e o acetato de etila, em condições supercríticas, utilizando um reator de fluxo contínuo de 189 mL. Foi observado, que a partir de 380 °C, os valores da degradação térmica afetaram os rendimentos em ésteres e em triacetina. Esses mesmos autores estudaram ainda o efeito da água sobre o rendimento de reação. Sem a adição de água foram atingidos rendimentos de 90,9%

com razão molar óleo/água 1:30, 350 °C, 160 bar em 42,4 min. Porém a adição de água na razão molar óleo/acetato/água 1:30:10, nas mesmas condições relatadas anteriormente, gerou rendimentos de 101,5% em ésteres.

Goembira & Saka (2015) avaliaram o processo de produção de biodiesel a partir do óleo de *Pongamia pinnata* e do acetato de metila em processo contínuo. Neste estudo, foi obtido rendimento de 96,6% em ésteres e 11,5% em triacetina, a 300 °C, 200 bar, 45 min de reação e razão molar óleo/acetato de metila de 1:30. Este alto valor de rendimento, em temperaturas razoavelmente baixas, considerando os processos supercríticos, foi possível devido à mistura reacional conter 10% em massa de solução aquosa de ácido acético. Tempos superiores a 45 min levaram à diminuição do valor do rendimento em ésteres devido ao grau de decomposição térmica em altas temperaturas. Nestas condições citadas (300 °C, 200 bar e razão molar 1:30), foram obtidos valores altos de rendimento de ésteres (96,6%) em apenas 45 min, ao passo que reações envolvendo este mesmo óleo e metanol, com o auxílio de KOH (1%), obtiveram rendimentos de 92% em 90 min de reação (Karmee & Chadha, 2015).

Na Tabela 2.4 são apresentadas as melhores condições e rendimentos obtidos por diversos autores, utilizando variadas fontes de matérias-primas.

Tabela 2.4 - Trabalhos de interesterificação supercrítica (melhores condições).

Substrato	P (bar)	T (°C)	Razão Molar/Mássica Óleo/Acetato	Tempo de Reação (min)	Reator	Rendimento (%)	Referência
Soja							
Girassol	200	345	1:42	50	Batelada	100	Campanelli <i>et al.</i> (2010)
Pinhão- manso							
Palma	220	400	1:30	60	Batelada	99	Tan <i>et al.</i> (2011)
Pinhão- Manso	47	400	1:50	30	Batelada	68,25	Niza <i>et al.</i> (2013)
Canola	200	350	1:42	45	Contínuo	96,70	Goembira & Saka (2013)
Soja	200	350	1:5	45	Contínuo empacotado	44	Doná <i>et al.</i> (2013)
Macaúba	200	325	1:5	45	Contínuo empacotado	83	Doná <i>et al.</i> (2013)
Palma	160	380	1:30:10 (água)	42,4	Contínuo	101,50	Komintarachat <i>et al.</i> (2015)
<i>Pongamia pinnata</i>	200	300	1:42:10 (água- ác. acético)	45	Contínuo	96,60	Goembira & Saka (2015)
Palma	200	350	1:50 (acetato de etila)	20	Contínuo (microrreator)	63,60	Sootchiewcharn <i>et al.</i> (2015)

---

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

---

## 3. Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão listados todos os materiais e reagentes utilizados para a produção de biodiesel a partir do óleo de semente de algodão com tecnologia supercrítica. Também serão apresentadas as técnicas estudadas no desenvolvimento deste trabalho científico.

### 3.1 - Materiais

Para a produção de biodiesel, foi utilizado o óleo de sementes de algodão refinado (Icofort – Brasil) de um único lote, tendo em vista a padronização da matéria-prima. Álcool etílico Vetec (99,5%, Brasil), acetato de metila (99,5%, Sigma Aldrich, Alemanha) e ácido acético (99%, Vetec, Brasil) foram usados como reagentes da síntese de biodiesel livre de catalisadores. Já o NaCl (Isofar, Brasil) participou do processo de purificação do biodiesel produzido na transesterificação supercrítica (técnica que utilizou o álcool como reagente).

Na caracterização do óleo e na quantificação dos ésteres, foram utilizados o hexano HPLC (97%), heptadecanoato de metila e ésteres padrões para a identificação dos picos cromatográficos. Para a derivatização do óleo e a análise da decomposição, foram utilizados o metanol (99,8%), NaOH e BF<sub>3</sub> metanólico. Todos estes reagentes foram adquiridos a partir da Sigma Aldrich (Alemanha).

### 3.2 - Aparato e Procedimentos Experimentais

A Figura 3.1 apresenta o aparato experimental (ver anexo - A1) utilizado para a realização dos experimentos de transesterificação e interesterificação supercrítica, utilizando, respectivamente, álcool etílico e acetato de metila. Um reator em espiral foi inserido em uma mufla de aquecimento com controle interno de temperatura. Para a obtenção dos resultados, foi utilizado um reator contínuo (aço inox 316L - SANDVIK) com 1/8” de diâmetro externo, 1,78 mm de diâmetro interno e 6 m de comprimento. O volume reacional do reator utilizado foi de 15 mL. O aparato experimental também apresentou uma zona de pré-aquecimento com tubo



(diâmetro externo 1/16”) de aço inox (SANDVIK). O aparato experimental adotado foi similar ao desenvolvido por Silva *et al.* (2007), com algumas modificações.

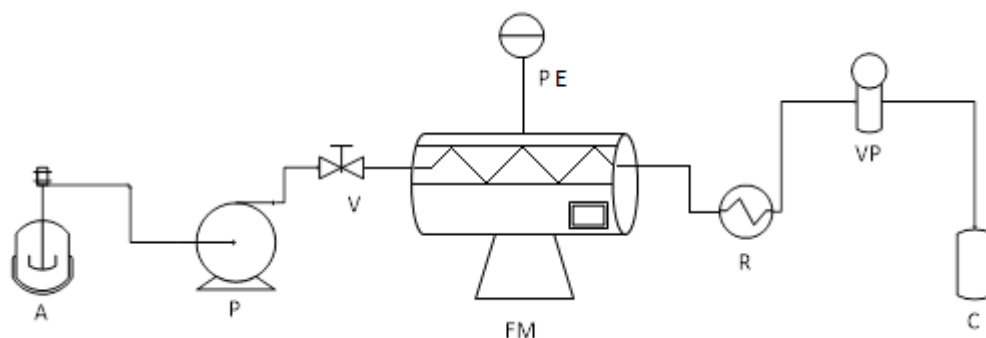


Figura 3.1 - Esquema do aparato reacional

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

**A** - Agitador mecânico magnético para mistura reacional (Quimis), **P** - Bomba de alta pressão de líquidos (CLAE), **V** - Válvula de via única, **FM** – Mufla de aquecimento Furnace 21100 (Barnstead/ Thermolyne) com reator contínuo interno, **R** - Sistema de resfriamento, **PE** - Sensor de pressão, **VP** – Válvula controladora de pressão, **C** – Coleta do produto reacional.

### 3.3 - Procedimento experimental

Este trabalho seguiu três rotas para a síntese de ésteres alquílicos (biodiesel): a transesterificação supercrítica, utilizando etanol como reagente; a interesterificação supercrítica, com acetato de metila; e a interesterificação, com acetato de metila e adição de solução aquosa de ácido acético. Nessas três técnicas, foi adotado o procedimento experimental similar ao realizado por Silva *et al.* (2007) e Gonzalez (2012), com algumas modificações. Neste procedimento, a mistura reacional foi previamente agitada mecanicamente (agitador magnético, Quimis) e injetada, com o auxílio de uma bomba líquida de alta pressão (Series III, Lab Alliance), no reator contínuo em condições supercríticas. A mistura reacional assumiu três condições experimentais: óleo de algodão e etanol (transesterificação); óleo de algodão e acetato de metila (interesterificação); óleo de algodão, acetato de metila e solução aquosa de ácido acético (interesterificação em duas etapas). A taxa de fluxo da mistura de reagentes e a

pressão desejada do sistema foram controladas pela citada bomba e pela válvula reguladora de pressão, respectivamente.

Somente após a estabilização da temperatura e da pressão do sistema, foram contabilizados dois tempos de residência, de acordo com a metodologia de Silva *et al.* (2007), sendo então iniciada a coleta da amostra, a qual foi armazenada em frascos âmbar. Neste trabalho, o tempo de residência foi definido pelo tempo espacial, de acordo com a Equação (7) (Silva *et al.*, 2010; Rade *et al.*, 2015), embora definições mais complexas possam ser utilizadas para avaliar o tempo gasto da amostra dentro do reator (tempo de residência) (Minami & Saka, 2006; Silva *et al.*, 2007).

$$\tau = \frac{V}{f} \quad (7)$$

Onde  $\tau$  representa o tempo espacial (tempo de reação, min),  $v$  o volume do reator (mL) e  $f$  o fluxo de substrato na bomba (mL/min).

Após o processo de síntese do biodiesel utilizando álcool etílico (transesterificação), o produto gerado foi lavado com solução saturada de NaCl para a purificação do biodiesel das impurezas (glicerina e etanol) e seco em estufa com circulação de ar a 40 °C durante 24 h, sendo então armazenado em *freezer* doméstico para análises posteriores. A etapa de purificação do biodiesel produzido a partir do acetato de metila não necessitou do processo de lavagem por não apresentar produção de glicerina. Neste processo, foi realizada apenas a secagem da amostra, para a retirada do acetato de metila e do ácido acético remanescente, em estufa com circulação de ar nas mesmas condições apresentadas anteriormente.

Para o estudo do processo de transesterificação, utilizando álcool etílico, foram desenvolvidos diversos experimentos com o intuito de obter curvas de rendimento em ésteres, variando a razão mássica óleo/etanol, temperatura, pressão e tempo.

A metodologia de interesterificação, utilizando acetato de metila e ácido acético como aditivo, foi a mesma desenvolvida por Goembira & Saka (2014) e Goembira & Saka (2015) com alguns ajustes. A solução aquosa de ácido acético (26% em peso) foi utilizada como aditivo reacional na proporção de 10% em peso em relação ao óleo de sementes de algodão. Esta proporção foi utilizada, tendo em vista os ótimos resultados obtidos pelos citados autores que obtiveram seus rendimentos máximos com essa concentração de ácido acético. Na Tabela 3.1, são apresentadas as condições operacionais utilizadas nas três rotas em estudo.

Tabela 3.1 – Condições experimentais utilizadas para a síntese de ésteres a partir das três rotas.

Técnica	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Razão Molar/Mássica Óleo/Et-AM	Tempo (min)	Ác. Acético (%)
Transesterificação	300 – 400	150 – 200	1:30 – 1:50	3,75 - 50	0
Interesterificação sem AA	325 – 375	150 - 200	1:3 – 1:5	15 - 55	0
Interesterificação com AA	325 - 375	150 - 200	1:3 – 1:5	15 - 55	5 – 20

Neste processo, a mistura óleo de algodão, acetato de metila e ácido acético foi bombeada para o reator contínuo de 15 mL e, após a estabilização do sistema nas condições estabelecidas, foram contabilizados dois tempos espaciais para o início da coleta das amostras do biodiesel produzido. O motivo da contabilização dos dois tempos espaciais, citados anteriormente, foi garantir que a mistura de reagentes, presentes no interior do reator, estivessem nas condições de processo desejadas. O único tratamento das amostras, realizado nesta etapa, foi a secagem em estufa a 40 °C, durante 24 h, para a retirada do acetato de metila e do ácido acético residual. A Figura 3.2 apresenta o fluxograma dos procedimentos experimentais desenvolvidos neste estudo.

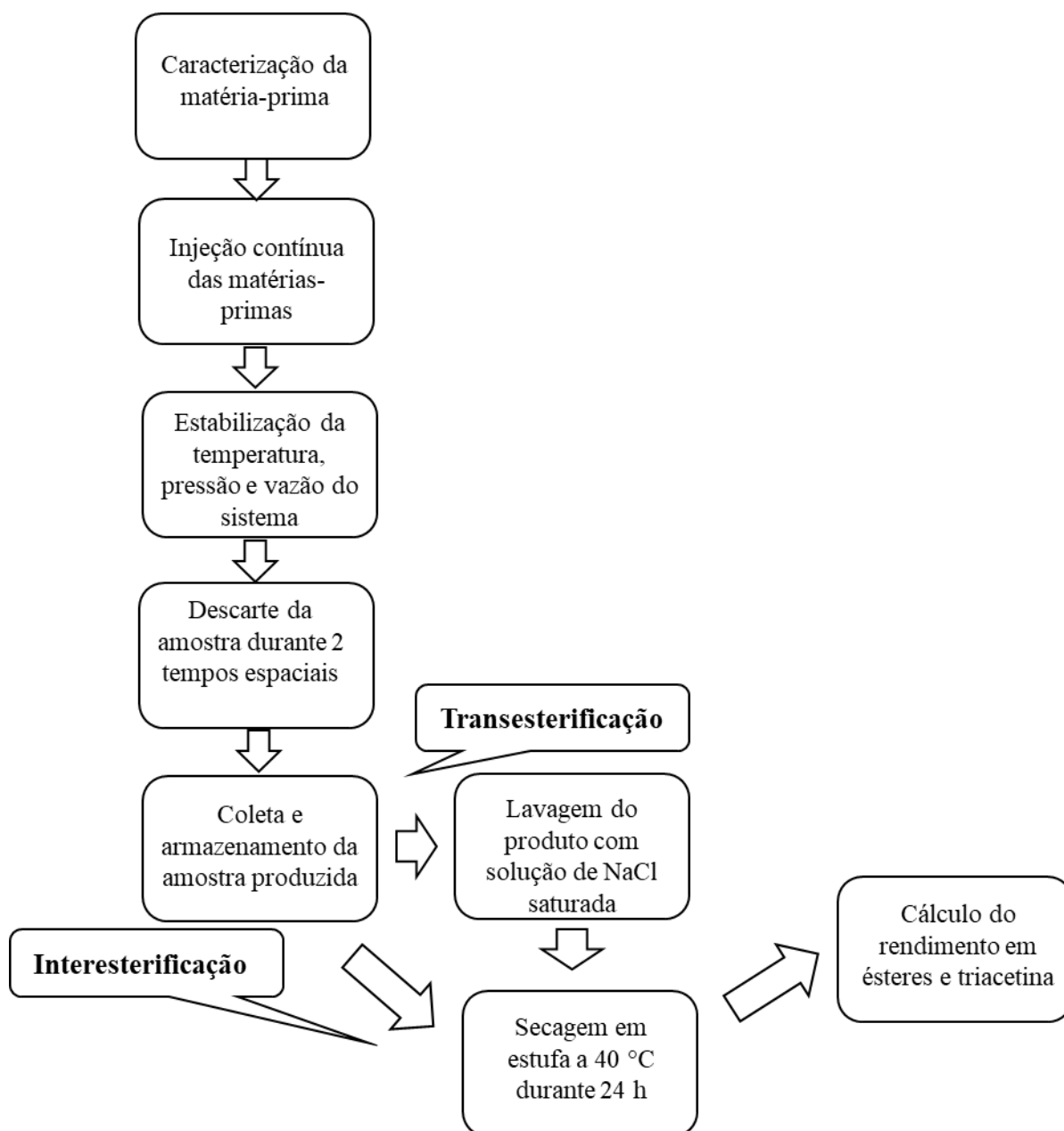


Figura 3.2 - Fluxograma de produção de biodiesel pelas reações de transesterificação e interesterificação supercrítica.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

### 3.4 - Métodos Analíticos

Para a quantificação dos produtos, foi utilizada a norma STANDARD EN 14103, utilizando um cromatógrafo gasoso (SHIMDDZU modelo GC - 2010 Plus AF), com detector de ionização por chama e coluna capilar 100% dimetil-polisiloxano (30 m, 0,25 mm, 0,25  $\mu\text{m}$ )

modelo RTX. A análise foi realizada através da seguinte programação: temperatura da coluna variando de 130 - 200 °C (razão de 12 °C/min), de 200 - 215 (razão de 4 °C/min), de 215 - 250 (razão de 2 °C/min), permanecendo a 250 °C durante 4 min. O volume de injeção foi de 1 µL, razão de *split* = 1:50, gás de arraste nitrogênio, temperatura do injetor = 220 °C, temperatura do detector = 260 °C, tempo de corrida = 31,08 min, velocidade linear = 22,9 cm/s. Para a determinação do rendimento em FAEE e FAME, foram utilizados padrões dos ésteres correspondentes para a identificação dos ésteres produzidos e o padrão interno heptadecanoato de metila para a quantificação dos mesmos, ambos da Sigma-Aldrich.

Para a preparação da amostra a ser injetada, foi seguida a seguinte metodologia: 100 mg do biodiesel foram inseridos em um balão de 10 mL, sendo então completado com n-hexano. Logo após, foi transferida uma alíquota de 200 µL desta solução para um balão volumétrico de 1 mL e adicionados 50 µL do padrão interno heptadecanoato de metila na concentração de 5000 mg/L. Por fim, o balão foi completado com n-hexano. Após esta preparação, a amostra foi injetada nas condições cromatográficas citadas no parágrafo anterior.

O rendimento em ésteres na produção de biodiesel foi determinado pela Equação (8).

$$\% \text{Ésteres} = \left( \frac{At-API}{API} * \frac{CPI}{Camostra} \right) * 100 \quad (8)$$

Em que

*At*: Somatória das áreas dos componentes majoritários do biodiesel e do padrão interno

*API*: Área do padrão interno

*CPI*: Concentração do padrão interno injetado (250 mg/mL)

*Camostra*: Concentração da amostra injetada (2000 mg/mL)

Para a quantificação da triacetina produzida na reação de interesterificação, utilizando acetato de metila, foi seguida a metodologia adotada por Niza *et al.* (2013). O rendimento em triacetina obtido a partir da interesterificação foi determinado pela Equação (9), onde a massa de triacetina na amostra foi determinada a partir da curva de calibração no cromatógrafo gasoso nas condições citadas anteriormente.

$$\text{Rendimento em Triacetina (\%)} = \frac{\sum \text{massa de triacetina determinada por CG}}{\sum \text{massa inicial teórica de triacetina}} \times 100 \quad (9)$$

Para a caracterização do óleo de algodão, o mesmo foi derivatizado com BF<sub>3</sub> metanólico (conforme metodologia citada a seguir, no subitem 3.4.1) e injetado no cromatógrafo gasoso, seguindo a mesma programação mencionada anteriormente. As áreas dos picos obtidos são proporcionais à composição dos ácidos graxos presentes no óleo, que foram identificados através da injeção de seus respectivos padrões.

### 3.4.1 - Degradação térmica dos ésteres

Para a análise de degradação térmica dos ésteres e a caracterização do óleo de algodão, as amostras foram derivatizadas com BF<sub>3</sub>/MeOH (AOCS, 969.33 – revisão 1997), a fim de serem obtidos os ésteres metílicos equivalentes de todos os ácidos graxos presentes na amostra. Após o processo de derivatização, a amostra resultante foi analisada por cromatografia nas mesmas condições citadas anteriormente (item 3.4). Esta metodologia é apresentada a seguir:

- Foram pesados 50 mg da amostra (óleo ou biodiesel) em um balão de fundo chato com boca esmerilada.
- Então, foram adicionados 10 mL de solução NaOH metanólica (2% m/m);
- Logo, o balão contendo os reagentes e a amostra foi acoplado a um condensador, ficando em refluxo durante 10 min;
- Foram adicionados 5 mL de BF<sub>3</sub>/MeOH através do condensador, voltando ao refluxo por mais 2 min;
- Após, foram adicionados 5 mL de hexano;
- Logo em seguida, a amostra reagida foi deixada em repouso para esfriar e transferida para um tubo de ensaio, sendo então lavada com solução saturada de NaCl para purificar os ésteres produzidos;
- A fase superior foi coletada e transferida para um outro tubo de ensaio, sendo adicionada uma espátula de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro para a retirada da água residual;

- Por fim, a fase orgânica foi coletada e injetada (2 µL) em condições cromatográficas conforme descrito anteriormente.

Para o cálculo de decomposição térmica (Equação 10) o ácido palmítico foi admitido como não passível de degradação, tendo em vista a sua alta estabilidade nessas condições (He *et al.*, 2007; Imahara *et al.*, 2007).

$$\text{Decomposição}(\%) = 100 \times \left[ 1 - \left( \frac{\sum Pi}{P_{16:0}} \right)_S \times \left( \frac{P_{16:0}}{\sum Pi} \right)_O \right] \quad (10)$$

Onde,  $\sum Pi$  é a porcentagem dos ésteres dos ácidos graxos,  $P_{16:0}$  é o percentual de ácido palmítico (C16:0), e os subscritos S e O simbolizam as composições do produto das amostras e do óleo em estudo, respectivamente.

### 3.4.2 – Teor de água no óleo

A quantificação do teor de água no óleo refinado foi realizada pelo método calorimétrico, utilizando o equipamento Karl Fischer, Mettler Toledo, modelo DL39.

### 3.4.3 – Ácidos graxos livres

Esta metodologia quantifica o teor de ácidos graxos livres (AGL), geralmente ácido oléico, presentes na amostra analisada. A quantidade de AGL presente no óleo ou gordura pode ser considerada uma medida indireta do grau de deterioração do mesmo, tendo em vista que os lipídeos são compostos principalmente de triglicerídeos que podem produzir ácidos graxos livres quando expostos às altas temperatura, oxigênio e luz.

Para a quantificação de ácidos graxos livres do óleo de algodão foi tomada por base o Método Oficial da AOCS Ca 5a-40. Nesta análise, foram pesados 5 g de óleo de sementes de algodão em um frasco de Erlenmeyer de 125 mL, misturando-se em seguida com 50 mL de álcool etílico (99,5%). Utilizou-se 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1% como indicador. A mistura final foi titulada com solução aquosa de NaOH 0,1N, até atingir a cor rósea. A Equação (11) foi utilizada para o cálculo de ácidos graxos livres.

$$AGL = \left( \frac{V \cdot M \cdot 28,2}{P} \right) \quad (11)$$

Em que:

AGL = Ácidos graxos livres;

V = Volume de solução de NaOH gasto na titulação (mL);

M = Molaridade da solução do NaOH;

P = Massa da amostra (g)

### **3.5 - Parâmetros cinéticos das reações - Transesterificação e Interesterificação**

Neste tópico, é proposto um estudo inicial aproximado da cinética das reações de transesterificação e interesterificação, com a determinação dos parâmetros cinéticos (constante de velocidade e energia de ativação), avaliando-se a transesterificação e a interesterificação global reversível para o acompanhamento da reação, através do método integral.

#### **3.5.1 – Cinética da transesterificação**

O mecanismo de transesterificação de óleo de vegetais foi proposto por Diasakaou *et al.* (1999), em que a reação de transesterificação ocorre em três etapas: o TG (triglicerídeo) reage com o etanol (EtOH) para produzir diglicerídeo (DG) que, por sua vez, reage com EtOH para produzir monoglicerídeo (MG). Finalmente, o MG reage com EtOH para produzir glicerol (GL). Em cada passo de reação, uma molécula de éster etílico é produzida para cada molécula de EtOH consumida. O mecanismo cinético pode ser representado pelas Equações (1), (2) e (3), apresentadas no capítulo 2, e a reação geral é dada pela Equação (12).





De acordo com Ong *et al.* (2013), é possível simplificar o comportamento complexo da reação de transesterificação com algumas considerações aplicadas no estudo da cinética de reação em relação à formação de ésteres etílicos de ácidos graxos:

- A reação global de transesterificação supercrítica é irreversível; portanto, as três etapas consecutivas de transformações de triglicerídeos em ésteres etílicos de ácidos graxos são efetivamente irreversíveis.
- A variação da concentração de etanol foi ignorada, devido a razão molar etanol/óleo alimentada no sistema (40:1) ser suficientemente alta em relação à quantidade estequiométrica de etanol consumida por triglicerídeos (3:1) durante a reação.
- O modelo cinético de primeira ordem pode ser aplicado, de acordo com os estudos encontrados na literatura envolvendo a transesterificação (Ong *et al.*, 2013; Kusdiana & Saka, 2001).

A partir das considerações listadas anteriormente, a cinética de reação foi avaliada com o auxílio das Equações (13 - 15)



$$-r_{TG} = -\frac{dC_{TG}}{dt} = kC_{TG}C_{EtOH} \quad (14)$$

$$-r_{TG} = -\frac{dC_{TG}}{dt} = k'C_{TG} \quad (15)$$

Uma vez que a concentração  $C_{TG}$  está relacionada ao grau de conversão de TG ( $X_{TG}$ ), as Equações (16 - 18) são desenvolvidas a fim de que sejam obtidos os valores das constantes cinéticas das temperaturas em estudo.

$$C_{TG} = C_{TG0}(1 - X_{TG}) \quad (16)$$

$$\frac{dX_{TG}}{dt} = k'(1 - X_{TG}) \quad (17)$$

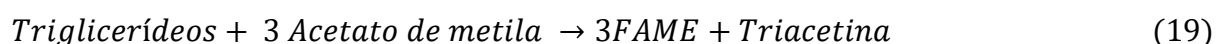
$$-\ln(1 - X_{TG}) = k't \quad (18)$$

Onde  $k$  é a constante cinética da reação, e  $k' = k C_{EtOH}$ .

### 3.5.2 – Cinética da interesterificação

O estudo cinético da interesterificação teve como objetivo verificar a consistência dos dados obtidos na rota utilizando óleo de algodão e acetato de metila através do ajuste do modelo de segunda ordem. Para tanto, foi adotada a metodologia proposta por Casas *et al.* (2011) e Maddikeri *et al.* (2013), que aproximaram a interesterificação a uma reação de segunda ordem irreversível (Equação 19). Nessa metodologia, a irreversibilidade da reação foi favorecida pelo excesso de acetato de metila, que, assim como uma reação irreversível, apresenta baixas concentrações de triglicerídeos na composição de equilíbrio (Narváez *et al.*, 2007).

Diante das considerações relatadas anteriormente, a equação de velocidade de reação da interesterificação é representada pelo Equação 20:



$$r_{TG} = -\frac{dC_{TG}}{dt} = k' C_{TG}^2 \quad (20)$$

Onde  $r_{TG}$  é a taxa de reação;  $C_{TG}$  representa a concentração molar de triglicerídeos (mol/L);  $t$  simboliza o tempo espacial (min); e  $k' = k \cdot C_{AM}$  é a constante de velocidade de reação ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), sendo  $C_{AM}$  a concentração de acetato de metila. A Equação 21 é obtida a partir da integração da Equação 20:

$$\frac{1}{C_{TG}} = k' \cdot t + \frac{1}{C_{TG0}} \quad (21)$$

A energia de ativação ( $E_a$ ) foi obtida a partir da equação de Arrhenius (Equação 22):

$$k' = k_0 \cdot \exp \left[ \frac{E_a}{RT} \right] \quad (22)$$

Onde  $k_0$  representa o fator de frequência pré-exponencial,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  simboliza a temperatura (K). Para o cálculo da energia de ativação, a Equação 22 foi rearranjada, matematicamente, gerando a Equação 23, sendo posteriormente plotado o gráfico  $\ln(k')$  versus  $1/T$ .

$$\ln(k') = \ln(k_0) + \frac{E_a}{RT} \quad (23)$$

---

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

## 4. Resultados e Discussões

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento desta tese. O capítulo está dividido em duas partes, segundo o método de produção de biodiesel: transesterificação e interesterificação supercrítica. Desta forma, serão abordadas a viabilidade e a eficiência destas técnicas para a produção de FAEE e FAME a partir do óleo de sementes de algodão.

### 4.1 - Composição do óleo de Algodão

A Tabela 4.1 e a Figura 4.1 mostram, respectivamente, a composição centesimal e o cromatograma característico do óleo de semente de algodão. É proeminente que o óleo da semente de algodão é rico em ácidos graxos insaturados (73,16%), dentre os quais se destaca o ácido linoleico (C18:2). A alta concentração de componentes poliinsaturados torna o óleo de semente de algodão muito sensível ao processo de decomposição. Um desempenho semelhante foi observado tanto por Demirbas (2008) quanto por Alhassan *et al.* (2014), que obtiveram 70,40% e 75,02% de ácidos graxos insaturados, respectivamente. O óleo utilizado apresentou teor de água e de ácidos graxos livres de  $0,0630 \pm 0,0043$  (% m/m) e  $0,1000 \pm 0,0027$  (% m/m), respectivamente. Os baixos conteúdos de água e ácidos graxos livres encontrados para o óleo utilizado se deve ao fato do mesmo ser um óleo refinado industrializado.

Tabela 4.1 - Caracterização do óleo de semente de algodão.

Ácido Graxo	C14:0 (C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> ) Mirístico	C16:1 (C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> ) Palmitoléico	C16:0 (C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> ) Palmítico	C18:3 (C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> ) Linolênico	C18:2 (C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> ) Linoléico	C18:1 (C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> ) Oléico	C18:0 (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> ) Esteárico
% (m/m)	0,73	0,48	24,00	0,27	56,45	15,96	1,95

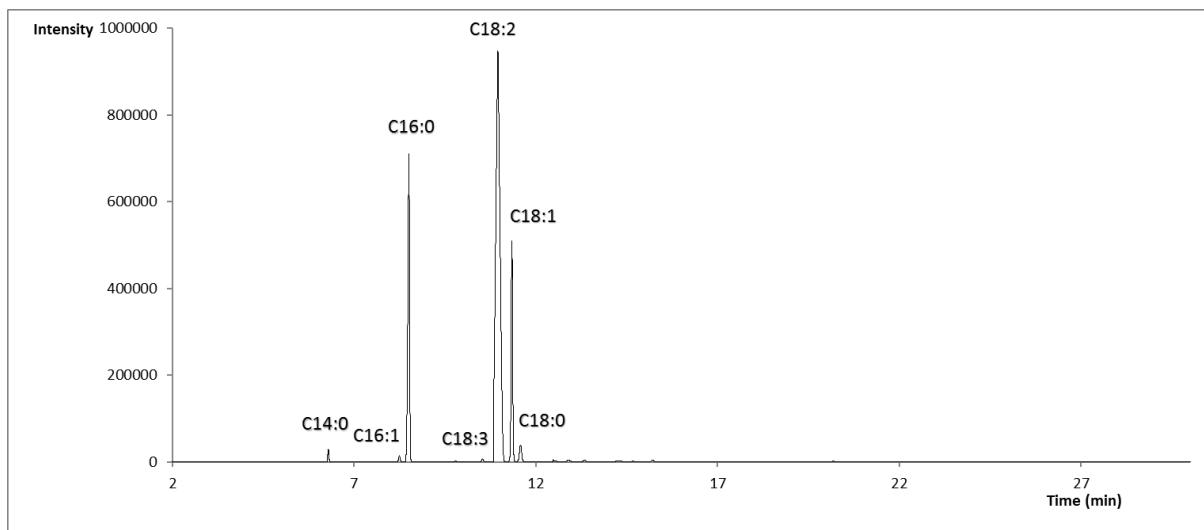


Figura 4.1 - Cromatograma característico do óleo de sementes de algodão.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

## 4.2 – Transesterificação Supercrítica

A Tabela 4.2 apresenta os dados experimentais obtidos nas diversas condições avaliadas neste trabalho. Na primeira parte deste item (4.2), estão apresentados os resultados experimentais que tiveram o objetivo de avaliar a influência da razão molar (1:30, 1:40 e 1:50) sobre o rendimento em ésteres (% massa) numa faixa de temperatura de 300 - 400 °C em curtos tempos espaciais (15 - 30 min), na pressão de 150 bar. Em função das características do óleo em estudo (ácidos graxos poliinsaturados), buscou-se avaliar a reação em tempos espaciais curtos, mais favoráveis a se evitar a degradação térmica dos ésteres.

Na segunda etapa, procurou-se avaliar a reação em tempos espaciais mais elevados (7,5 - 50 min). Os experimentos foram realizados com razão molar óleo/etanol de 1:40, pressão de 150 bar e com a temperatura variando de 325 a 400 °C. Nas reações subsequentes, foi avaliado o efeito da pressão sobre o rendimento em ésteres. Os experimentos foram realizados na pressão de 200 bar, razão molar de 1:30, 1:40 e 1:50, temperatura de 375 °C e tempos espaciais entre 7,5 e 50 minutos.

Finalmente, foram geradas curvas de decomposição dos ácidos graxos na maior temperatura analisada (400 °C), numa faixa de tempo espacial entre 3,75 a 50 minutos, razão

molar de 1:40 e pressão de 150 bar. Para os experimentos na pressão de 200 bar e 375 °C, a decomposição foi avaliada nas razões molares de 1:40 e 1:50.

O rendimento máximo em FAEE obtido pela transesterificação supercrítica foi de 75,05%, com temperatura de 375 °C, razão molar óleo/etanol 1:40, pressão 150 e 200 bar, com tempos espaciais de 40 e 30 min, respectivamente. Porém, observa-se que, em temperaturas-tempos mais elevados, o rendimento tem a tendência de cair, tendo em vista a decomposição térmica dos ésteres. A decomposição máxima dos FAEE observada, neste estudo, foi de 46,26%, com pressão de 150 bar, 400 °C, razão molar 1:40 em 50 min de reação. Para a rota de transesterificação e interesterificação supercrítica, foram realizadas repetições de pontos experimentais aleatórios, não sendo atingidos erros superiores a 5% em relação aos rendimentos em ésteres.

Tabela 4.2 - Rendimentos em FAEE pelo método de transesterificação supercrítica do óleo de sementes de algodão

(RM) – Razão Molar (óleo/álcool)	Tempo Espacial (min)	T (°C)	Rendimento em FAEE (% massa)	(RM) – Razão Molar (óleo/álcool)	Tempo Espacial (min)	T (°C)	Rendimento em FAEE (% massa)	(RM) – Razão Molar (óleo/álcool)	Tempo Espacial (min)	T (°C)	Rendimento em FAEE (% massa)					
P = 150 bar				P = 150 bar				P = 150 bar								
1:30	15	300	2,77	1:50	15	300	10,88	1:50	30	300	21,79					
		325	6,33			325	29,21			325	36,64					
		350	26,43			350	39,01			350	60,77					
		375	44,28			375	40,33			375	73,32					
		400	52,36			400	50,90			400	54,50					
1:30	30	300	24,72	1:40	12	375	32,69	P = 200 bar								
		325	37,89		10	375	26,77	1:30	30	375	50	47,38				
		350	64,80		7,5	325	14,08				40	54,61				
		375	75,00			350	19,04				30	63,82				
		400	56,08			375	21,81				15	66,75				
1:40	50	325	39,02	5	400	27,85	1:40				30	375	7,5	52,66		
		350	61,75		3,75	325		9,47	50	69,49						
		375	65,79			350		13,55	40	70,57						
		400	47,87			375		14,72	30	75,05						
		1:40	40		325	60,56		400	400	15,77			1:50	30	375	15
350	71,63			3,75	325	7,45	7,5		56,85							
375	75,05				3,75	350	9,91		1:50	30	375	50				57,45
400	56,35					375	11,68					40				63,55
1:40	30			300	8,90	1:50	15		400	11,91	1:50	30				375
		325	56,32	3,75	300			13,54	1:50	30			375	15	72,80	
		350	68,15		3,75			325						22,67	7,5	
		375	72,87					3,75	350	41,89			1:50	30	375	
		400	68,31	375	58,48				7,5	56,42						
1:40	20	375	50,65	1:50	15	400	52,07	1:50	30	375	30	74,23				
		375	50,65			400	52,07				7,5	56,42				

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).



### 4.2.1 - Efeito da Razão Molar x Temperatura x Tempo Espacial

A Figura 4.2 apresenta o comportamento do rendimento em ésteres, em três níveis de razão molar óleo/etanol (1:30, 1:40 e 1:50), variando-se a temperatura (300 – 400 °C). Nesta etapa, a vazão da bomba foi ajustada de modo que o tempo espacial foi fixado em 15 e 30 min. A pressão do sistema foi de 150 bar, visto que pressões moderadas de operação são favoráveis aos processos industriais, devido à redução de energia e à segurança durante o processo, podendo alcançar rendimentos satisfatórios (Silva *et al.*, 2007).

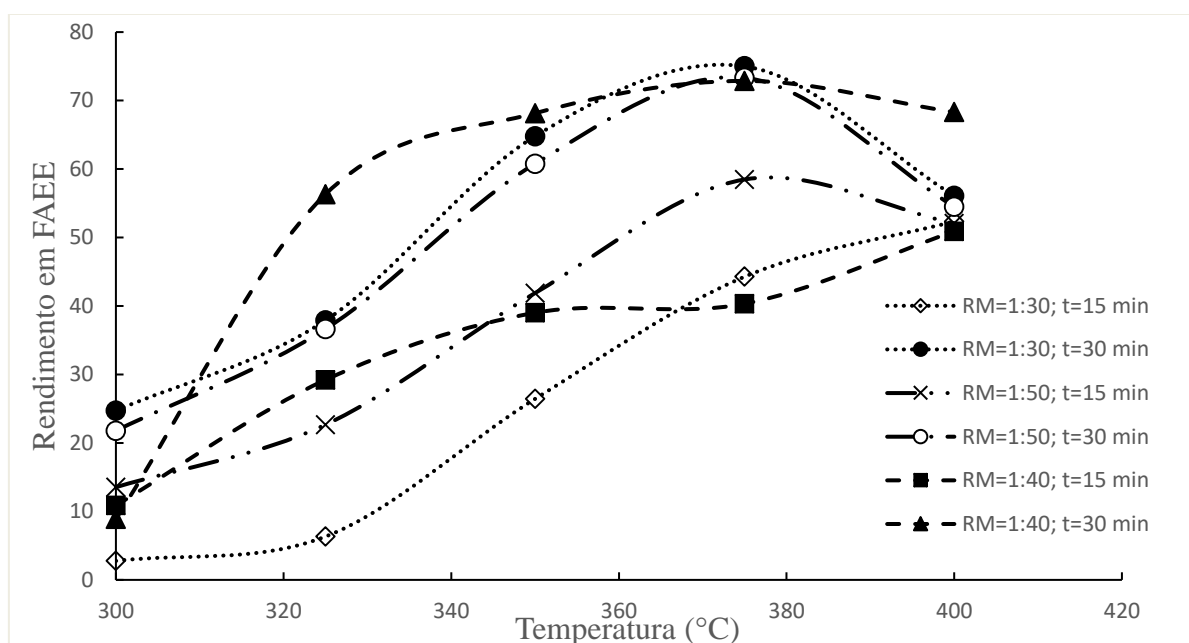


Figura 4.2 - Efeito da razão molar (RM) x temperatura (T) x tempo espacial (t) sobre o rendimento (150 bar).

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

O tempo espacial representa o período em que os substratos permanecem em contato dentro do reator nas condições supercríticas (maior quantidade de colisões efetivas entre as moléculas dos reagentes), favorecendo a conversão da transesterificação sem catalisador (Rade *et al.*, 2015). Observa-se que, na temperatura a 300 °C, os rendimentos foram razoavelmente baixos (não passando de 25%), independentemente da razão molar utilizada. Provavelmente, devido ao pequeno tempo espacial do processo e proximidade com a temperatura crítica do etanol (240,7 °C), não houve tempo de contato suficiente entre os reagentes para que a reação

atingisse resultados satisfatórios. Porém, com a elevação da temperatura, houve uma tendência na elevação no rendimento em ésteres, alcançando 75% a 375 °C, razão molar 1:30 e 30 min de reação.

É perceptível, para as menores temperaturas estudadas, que o aumento da razão molar óleo/etanol gera rendimentos em FAEE consideravelmente maiores. Por exemplo, a 325 °C, o incremento na razão molar (1:30 para 1:40) elevou o rendimento em FAEE de 6,33 para 29,21%, em 15 min de reação. Já com o tempo espacial de 30 min, nessa mesma temperatura (325 °C), o incremento da razão molar gerou a elevação do rendimento de 37,89 para 56,32% em FAEE. Estes resultados ocorrem devido à razão molar ser uma das variáveis que mais influenciam a reação da transesterificação sem o uso de catalisadores, pois o aumento da razão molar óleo/etanol garante maior contato entre o óleo e o etanol, favorecendo a conversão (Kusdiana & Saka, 2001). Por outro lado, reforça este entendimento o fato de que o excesso estequiométrico de etanol utilizado nos experimentos também influencia no deslocamento da reação para a produção de ésteres etílicos (Silva *et al.*, 2007) e que o acréscimo na razão molar óleo/álcool produz uma proteção dos ácidos graxos poliinsaturados contra a degradação térmica em altas temperaturas (Olivares-Carrillo & Quesada-Medina, 2012). O aumento do rendimento ocasionado pelo aumento da razão molar também foi observado por Silva *et al.* (2010), onde a variação da razão molar de 1:10 para 1:20 levou a diminuição do tempo espacial de 45 min para 24 min para se obter o mesmo rendimento em ésteres etílicos (41% em massa), utilizando óleo de soja em um reator contínuo a 300 °C e 200 bar. Já Rade *et al.* (2015) obtiveram seu maior rendimento (55,3%) a 340 °C, razão molar óleo/etanol 1:15 e tempo espacial 50 min, utilizando óleo de soja em reação contínua, onde as razões molares variaram entre 1:9 e 1:51.

Também é constatado (Figura 4.2) que o aumento da razão molar óleo/etanol de 1:40 para 1:50 não mais gerou elevações tão acentuadas como foi observado no incremento de 1:30 para 1:40, sendo observados valores aproximados de rendimentos em FAEE. Esse fenômeno se deve possivelmente à diluição dos reagentes (óleo e etanol), que dificultou a reação de transesterificação. Porém a tendência das curvas de rendimento apresentadas (Figura 4.2) é se aproximarem em altas temperaturas, tendo em vista a queda nos valores de rendimento, ocasionada pela forte degradação térmica.

#### 4.2.2 - Efeito da temperatura e do tempo no rendimento em ésteres (FAEE)

A Figura 4.3 apresenta o comportamento do rendimento em função do tempo espacial (7,5 - 50 min) para diversas temperaturas (325 – 400 °C), com razão molar de 1:40 e pressão de 150 bar. Essas condições de processo foram adotadas, levando em consideração os resultados apresentados na Figura 4.2, onde os maiores rendimentos em FAEE foram obtidos em temperaturas superiores a 325 °C. Já a razão molar óleo/etanol adotada foi de 1:40, devido os resultados obtidos, nesta razão molar, serem superiores aos obtidos com 1:30 e próximos aos rendimentos alcançados com razão molar 1:50.

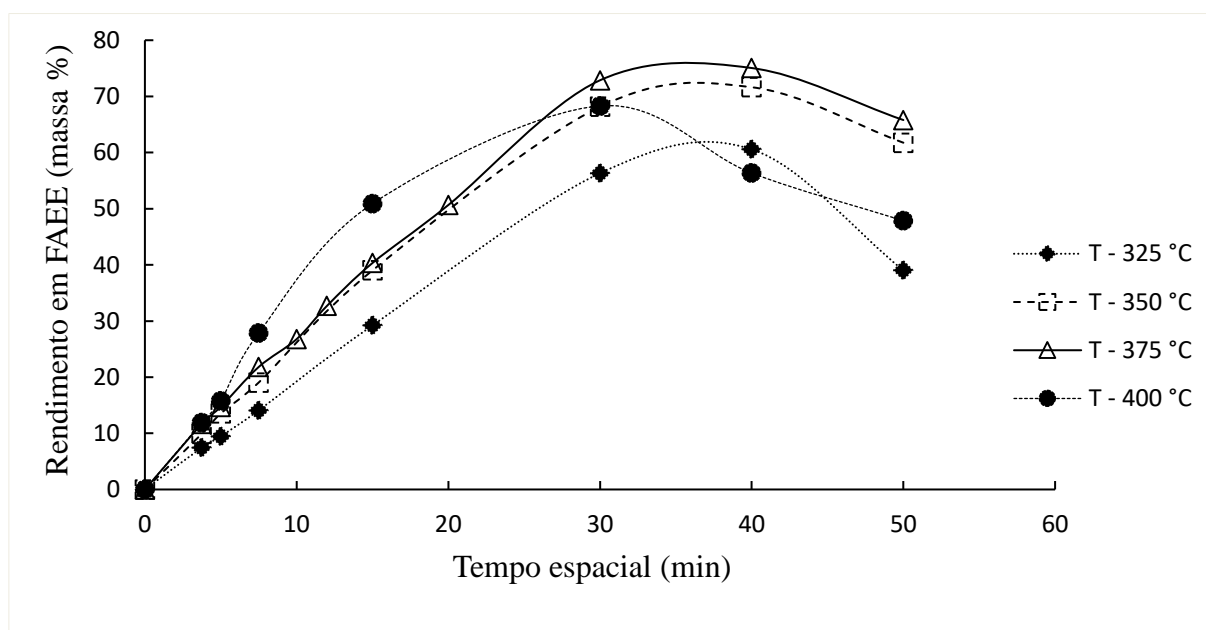


Figura 4.3 – Influência da temperatura e do tempo espacial sobre o rendimento em ésteres.

RM = 1:40; Pressão = 150 bar.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

Percebe-se (Figura 4.3) uma forte influência da temperatura sobre o rendimento e uma taxa de conversão elevada nos experimentos com baixo tempo espacial. Isto é justificável, visto que no início da reação a velocidade de reação é mais acentuada (Silva *et al.*, 2007; He *et al.*, 2007). Percebe-se ainda (Figura 4.3), que o rendimento máximo obtido em cada temperatura de processo ocorre em torno de 40 min de reação, com exceção, da temperatura de 400 °C, no qual o rendimento decresce a partir de 30 min de reação, tendo em vista o forte grau de

decomposição. Esta observação também foi relatada por He *et al.* (2007), que, a partir de cromatografias gasosas, verificaram uma variação da composição dos ésteres com o aumento da temperatura, sendo a concentração dos ésteres poli-insaturados a mais influenciada, ao contrário da proporção dos saturados, que praticamente não apresentou variações. Estes autores relatam que a queda nos valores dos rendimentos em altas temperaturas se deve a decomposição destes ésteres insaturados.

Foi observado por Vieitez *et al.* (2012) que a temperatura ideal para a transesterificação supercrítica do óleo está relacionada ao grau de saturação dos seus ácidos graxos. Por exemplo, a temperatura ideal para o óleo de palma, utilizando etanol, foi de 400 °C a uma pressão de 150 bar, obtendo-se rendimento de 75%, segundo Sawangkeaw *et al.* (2011). Já Velez *et al.* (2012) encontraram seu ponto ótimo (80% em ésteres) a 320 °C e pressão 150 bar, utilizando óleo de soja e etanol. Ambos os estudos também foram realizados em reatores contínuos.

#### 4.2.3 - Efeito da Pressão no Rendimento em Esteres (FAEE)

A Figura 4.4 apresenta a influência da pressão (150 - 200 bar) sobre o rendimento em ésteres, em três níveis de razão molar (1:30; 1:40; 1:50), na temperatura de 375 °C, entre 7,5 - 50 min de reação.

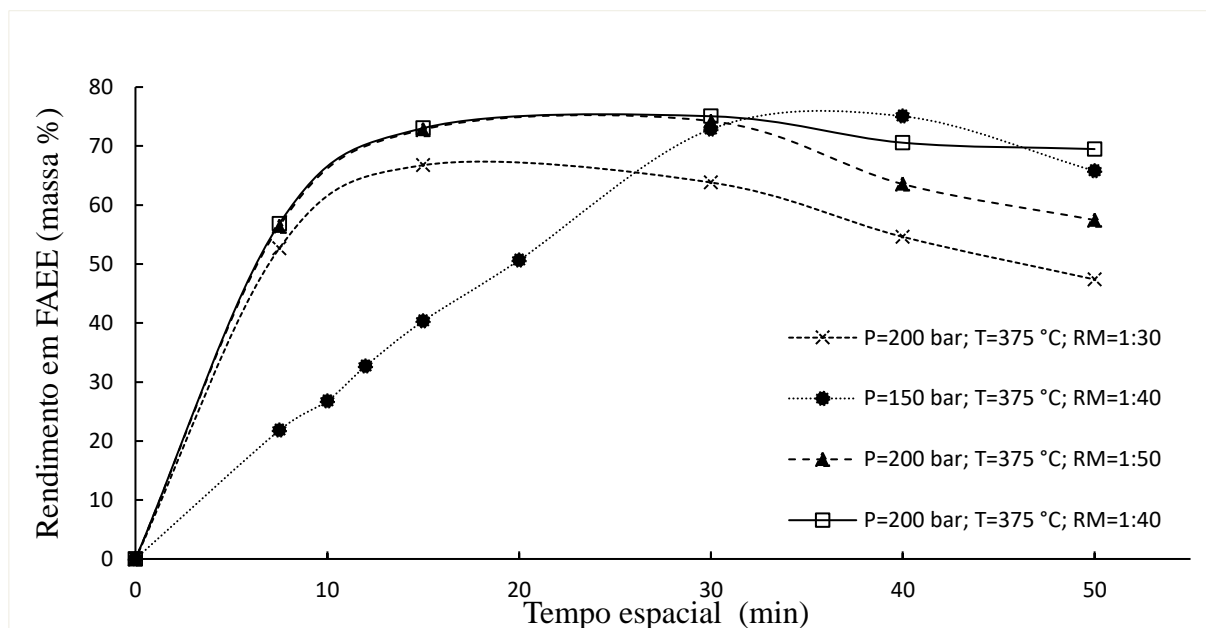


Figura 4.4 - Efeito da pressão sobre o rendimento, em função do tempo espacial, a 375 °C

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

Os maiores rendimentos da transesterificação supercrítica utilizando etanol, neste trabalho, foram obtidos na temperatura de 375 °C, em ambas as pressões (150 e 200 bar). Entretanto, uma maior pressão (200 bar) apresentou rendimentos máximos em tempos espaciais menores. O máximo rendimento alcançado foi de 75,05% nas condições de 375 °C, razão óleo/etanol 1:40 nas pressões de 150 bar (com tempo de 40 min) e 200 bar (com tempo de 30 min). Observa-se, portanto, que a pressão do sistema interfere mais fortemente no rendimento das reações com tempos espaciais mais curtos. Esta característica se deve ao alto grau de decomposição, fruto da exposição do óleo de algodão, que apresenta considerável teor de triglicerídeos poliinsaturados, e aos extensos períodos de exposição em altas temperaturas. Silva *et al.* (2010) detalharam, em seu trabalho, que o aumento da pressão acarreta aumento da decomposição, que é acentuada à medida que o tempo espacial do processo é prolongado.

#### **4.2.4 - Decomposição dos ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE)**

Considerando que a decomposição está fortemente ligada à temperatura do processo, o estudo da decomposição dos FAEE do óleo de sementes de algodão foi realizado a 400 °C, razão molar óleo/etanol 1:40, tempo espacial variando entre 3,75 e 50 min e pressão de 150 bar (Tabela 4.3 e Figura 4.5a). Observou-se o evidente crescimento da decomposição com o aumento do tempo espacial, devido, sobretudo, à exposição do óleo na condição de alta temperatura por tempos prolongados, gerando a decomposição dos ésteres de ácidos graxos insaturados. Esta decomposição dos FAEE alcançou valores de 46,26% (em massa), para tempo espacial de 50 min, verificando-se que o processo de decomposição foi mais intenso a partir de 15 minutos de reação. Observa-se também (Tabela 4.3 e Figura 4.5b) que o aumento na quantidade de etanol (razão molar variando de 1:40 para 1:50) diminuiu a decomposição dos ésteres (12,92% em média, em 30 e 40 min de reação), nos experimentos realizados a 200 bar e 375 °C.

Tabela 4.3 - Decomposição térmica dos FAEE's produzidos por transesterificação supercrítica

P = 150 bar; T = 400 °C; RM = 1:40		P = 200 bar; T = 375 °C			
Tempo (min)	Decomposição (%)	RM = 1:40		RM = 1:50	
		Tempo (min)	Decomposição (%)	Tempo (min)	Decomposição (%)
3,75	0,19				
5,0	4,04				
7,5	6,46	30	21,18	30	17,81
15	13,83	40	25,75	40	23,19
30	18,81	50	27,47	50	30,44
40	39,15				
50	46,26				

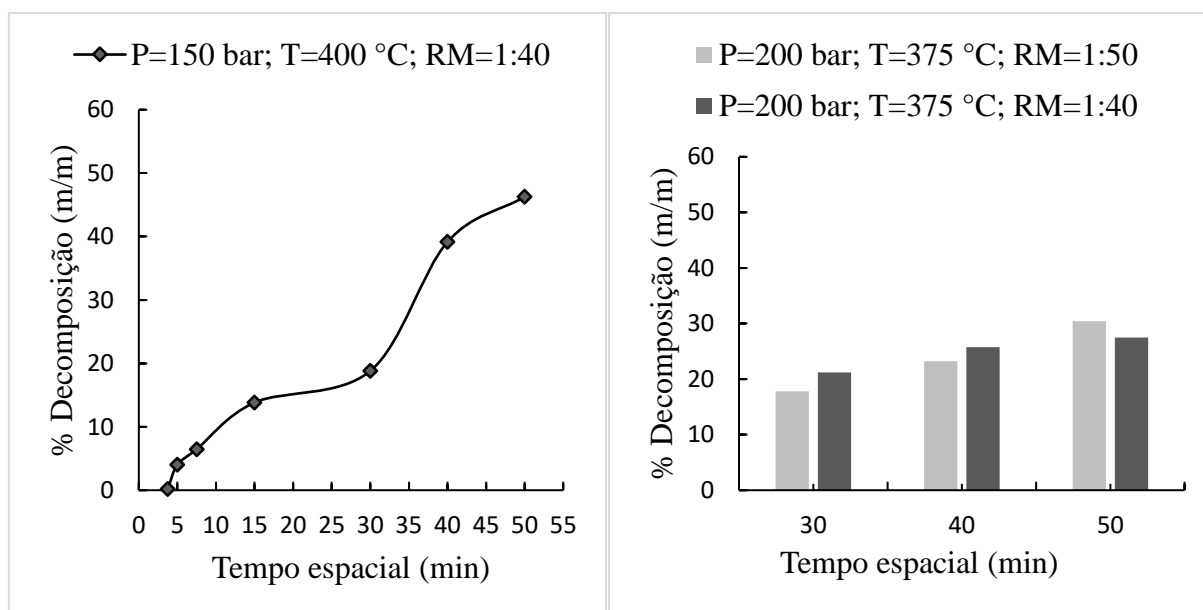


Figura 4.5 - Decomposição dos ácidos graxos: (a) P = 150 bar; T = 400 °C; RM = 1:40; (b) P = 200 bar; T = 375 °C; RM = 1:40 e 1:50.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

Essa ligação entre a decomposição dos ácidos graxos, a temperatura e o tempo espacial também foi relatado por Rade *et al.* (2015), Silva *et al.* (2010) e Soto *et al.* (2013). Por apresentar em sua composição grande porcentagem de ácidos graxos insaturados (73,16%), o óleo de algodão se apresenta instável sob altas temperaturas, ocasionando a diminuição desses

ácidos graxos na mistura reacional. A diminuição no conteúdo de ácidos graxos insaturados, ocasionado por isomerizações das duplas ligações que passam da forma cis para a trans, hidrogenação e decomposição térmica, tem como consequência a queda nos rendimentos em ésteres etílicos (He *et al.*, 2007, Imahara *et al.*, 2007; Vieitez *et al.*, 2011). O óleo de semente de algodão tem o agravante de apresentar em sua composição alto teor de ácidos graxos poli-insaturados (C18:2 e C18:3) que são mais susceptíveis à decomposição térmica.

Outra causa para a diminuição da velocidade reacional em altas temperaturas é apresentada por Anitescu *et al.* (2008), que trabalharam em condições supercríticas (250 - 425 °C). Os mesmos relataram uma possível reação secundária entre o glicerol formado e o álcool reacional. Tal conclusão também foi observada por Aimaretti *et al.* (2009), que relataram a inexistência de glicerol no produto final que originou moléculas de menor peso molecular e água. Vieitez *et al.* (2011) avaliaram que, em condições supercríticas (350 °C, 200 bar e tempo espacial de 52 min.), a decomposição atingiu 88,7%. Neste trabalho, melhores condições operacionais foram encontradas a 300 °C, 200 bar, razão molar de 1:40 e 52 minutos de reação, onde se alcançou 74% de rendimento em ésteres. Ainda é relatada na literatura a formação de acroleína, acetaldeído, ácido acético, poligliceróis, entre outros (Silva *et al.*, 2014).

#### 4.2.5 - Estudo da cinética de transesterificação – Modelo aproximado

Os parâmetros cinéticos da reação de transesterificação, em condições supercríticas, foram avaliados nas temperaturas de 325, 350, 375 e 400 °C, pressão de 150 bar, razão molar óleo/etanol 1:40 e tempo espacial variando de 3,75 a 40 min.

A Figura 4.6 relata os dados experimentais da transesterificação do óleo de algodão ajustados pela Equação (18). A boa relação linear resulta na hipótese de que a reação pode ser considerada como primeira ordem, pois os coeficientes de correlação foram superiores a 0,97 em todas as temperaturas avaliadas. A inclinação das retas na Figura 4.6 permitiu a avaliação das constantes de velocidade aparente em diferentes temperaturas.

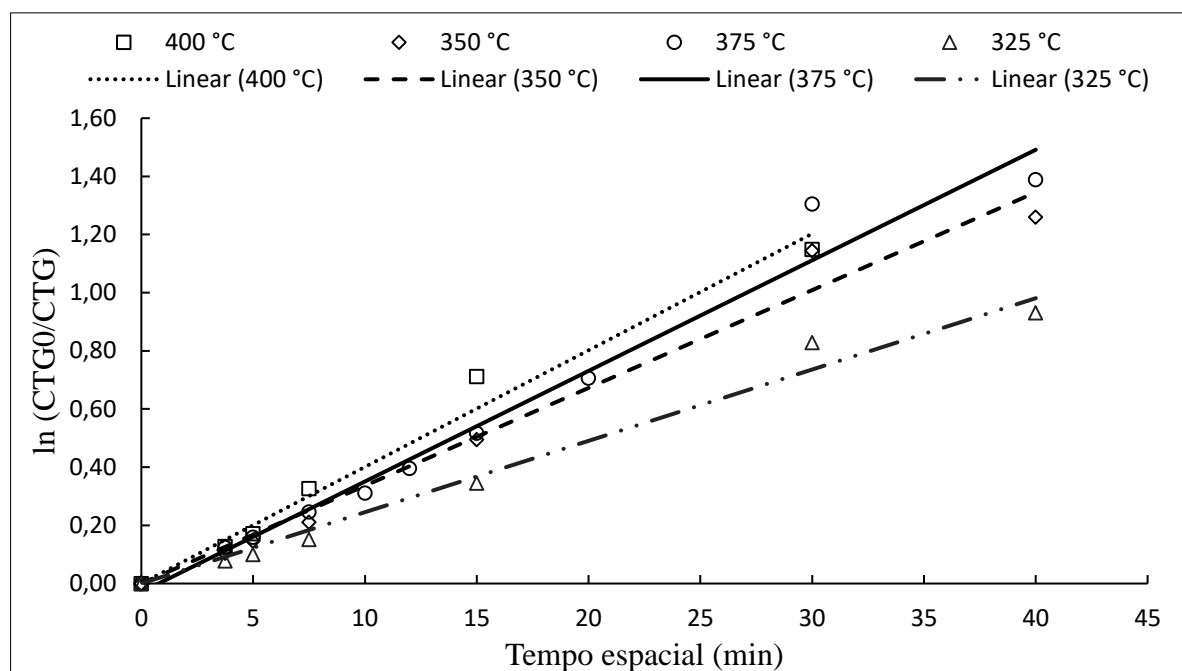


Figura 4.6 - Modelo de primeira ordem - Estudo cinético da transesterificação supercrítica do óleo de algodão para FAEE. P = 150 bar e RM = 1:40.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

Como esperado, a constante de velocidade da reação de transesterificação do óleo de semente de algodão aumentou com a elevação da temperatura de reação. Como resultado, as moléculas de etanol e ácido graxo colidem mais frequentemente, devido a maior homogeneidade da mistura de reação, que facilitou a formação de ésteres etílicos. A temperatura crescente também faz com que as moléculas se movam mais rápido devido a uma maior energia cinética no sistema, que aumenta o número de colisões por unidade de tempo. Além disso, o valor crescente da velocidade de reação com a temperatura também reflete o comportamento da equação de Arrhenius da reação de transesterificação (Ong *et al.*, 2013). A energia de ativação aparente foi calculada usando a equação de Arrhenius. A Tabela 4.4 mostra a constante de velocidade aparente e a energia de ativação para o óleo vegetal investigado a 150 bar e RM = 1:40.



Tabela 4.4 - Constante de velocidade e energia de ativação da reação de transesterificação. P = 150 bar e RM = 1:40.

T (temperatura) (°C)	k' (Constante de velocidade aparente) (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Coeficiente de correlação	E (Energia de ativação) (kJ/mol.K)	A (Fator de frequência) (min <sup>-1</sup> )
325	0,0245	0,9875		
350	0,0336	0,9823		
375	0,0368	0,9731	21,23	8,79x10 <sup>5</sup>
400	0,0401	0,9821		

Foram examinados cuidadosamente diversos trabalhos da literatura, concluindo-se que o estudo cinético da transesterificação do óleo de algodão livre de catalisadores e em presença de etanol supercrítico ainda é escasso. Para a obtenção de dados cinéticos em uma ampla gama de temperaturas e pressões, ainda são necessários mais estudos sobre os aspectos cinéticos da reação de transesterificação do óleo de algodão (*Gossypium Hirsutum*). Estes dados cinéticos são muito valiosos para o *design*, operação industrial e otimização do processo. Comparando os dados cinéticos obtidos neste trabalho com os resultados de Velez *et al.* (2012), que usaram óleo de girassol (teor de ácido oléico de 14 a 35%), ou seja, uma oleaginosa com teor de ácido oléico compatível com o óleo de semente de algodão, observa-se que os valores das constantes cinéticas são próximos. Para o óleo de girassol, os valores das constantes de velocidade variaram de 0,087 a 0,048 min<sup>-1</sup> para temperaturas de 345 °C e 320 °C, respectivamente. A pressão utilizada foi de 200 bar e a energia de ativação foi de 67,6 kJ/mol.K.

Varma & Madras (2007) mostraram que a constante de velocidade é fortemente influenciada pela composição do óleo vegetal, sendo observado que uma diminuição no teor de ácido graxo oléico causou a redução na constante de velocidade de reação. Além disso, de acordo com Warabi *et al.* (2004), o tipo de álcool também afeta a conversão das reações de transesterificação em condições supercríticas. Para o metanol, o equilíbrio de reação é alcançado relativamente mais rápido, o que significa taxas de reação muito maiores em comparação com a utilização de álcoois de cadeias maiores. No presente estudo, foi usado o etanol, sendo possível que esse fato tenha contribuído para reduzir os valores da constante de velocidade aparente da reação de transesterificação.

Na Figura 4.7, é apresentada a linearização das constantes de velocidade em função das temperaturas em estudo, sendo possível a obtenção da energia de ativação (inclinação da reta) e o fator de frequência pré-exponencial (coeficiente linear) a partir da reta representada no gráfico. A equação da velocidade de reação da transesterificação do óleo de semente de algodão (Equação 24), de acordo com o modelo de primeira ordem, foi gerada a partir da Equação 15, substituindo  $k'$  pela equação de Arrhenius.

$$-r_{TG} = 8,79 \times 10^5 e^{-21,23/RT} x C_{TG} \quad (24)$$



Figura 4.7 – Ajuste do modelo de primeira ordem para a reação de transesterificação em condições supercríticas ( $P = 150$  bar;  $RM = 1:40$ ).

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

O valor encontrado para a energia de ativação no presente trabalho (21,23 kJ/mol.K) se aproxima dos valores encontrados por Ong *et al.* (2013) (36,01 kJ/mol.K) que utilizaram gordura animal e metanol para a produção de biodiesel, variando a temperatura de 250 a 325 °C e mantendo constante a pressão em 120 bar. Essa diferença nos valores pode ser atribuída à pressão utilizada, pois menores pressões de operação necessitam de maiores valores de energia de ativação, além das matérias-primas terem origens diferentes.

Na Figura 4.8, é apresentado o gráfico comparativo entre os pontos experimentais estudados e os dados obtidos do modelo teórico de primeira ordem. É constatado que o modelo

obtido representa, satisfatoriamente, a transesterificação supercrítica do óleo de sementes de algodão nas condições de estudo.

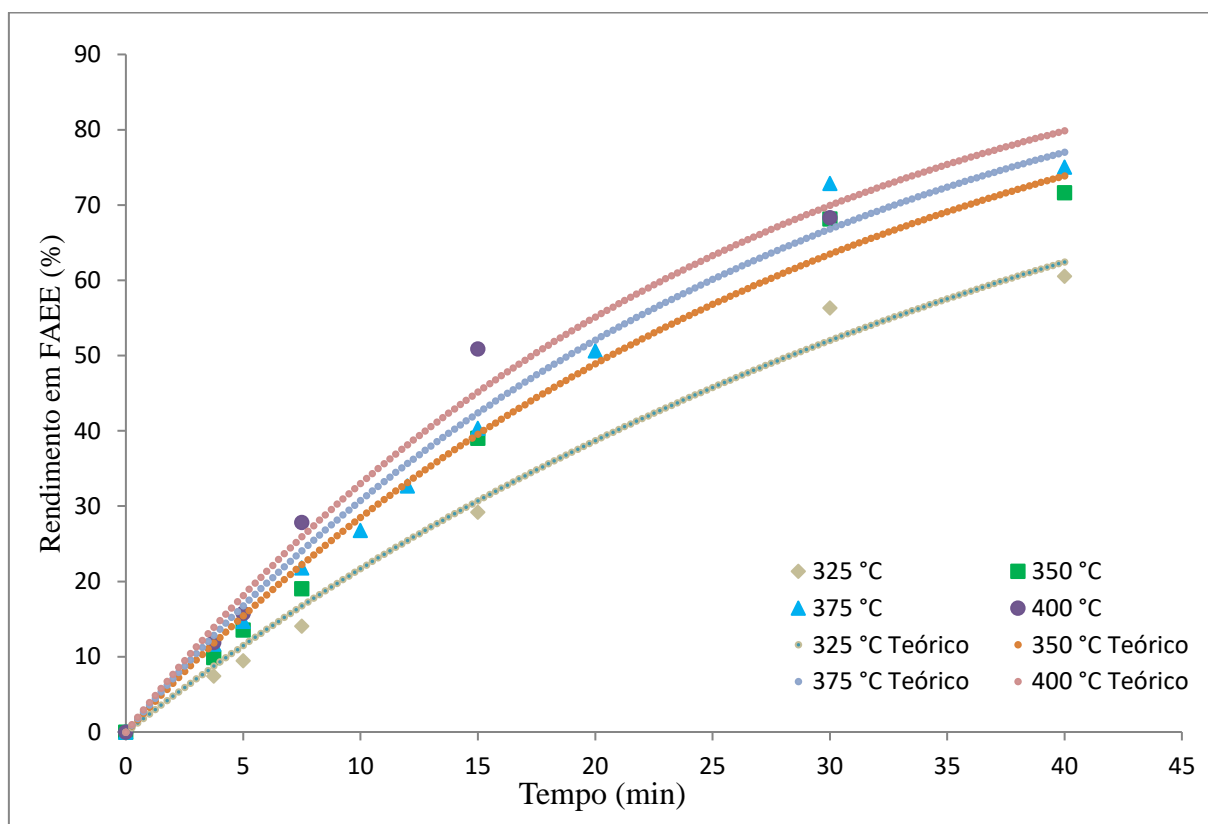


Figura 4.8 – Comparação entre os dados experimentais e os dados obtidos pelo modelo teórico ( $P = 150$  bar;  $RM = 1:40$ ).

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

### 4.3 – Interesterificação Supercrítica

A Tabela 4.5 apresenta os resultados experimentais obtidos em relação aos rendimentos em ésteres ( $Y_{FAME}$ ) e triacetina ( $Y_{Triac}$ ), nas diversas condições de operação avaliadas. O máximo rendimento em ésteres alcançado foi de 56,67% nas condições de 375 °C, 200 bar, razão mássica óleo/acetato 1:5 e tempo espacial de 45 min. Em relação à triacetina, o maior rendimento (9,34%) também foi encontrado nas mesmas condições experimentais citadas acima, gerando rendimento total de biodiesel de 66,01%. Nota-se que o

rendimento em FAME cresce com o aumento da temperatura, da razão mássica e do tempo espacial. Para a análise dos resultados, foram geradas curvas a fim de melhor estudar o efeito da razão mássica, tempo espacial, pressão e temperatura. Também foi estudada a degradação dos ésteres produzidos a partir do óleo de algodão, ocasionada pela elevação da temperatura do processo.

Tabela 4.5 - Efeito das variáveis operacionais sobre o rendimento em ésteres ( $Y_{\text{FAME}}$ ) e rendimento em triacetina ( $Y_{\text{Triac}}$ ). RMa = Razão Mássica (óleo/acetato de metila); T = temperatura; t = tempo.

T (°C)	t (min)	$Y_{\text{FAME}}$ (%)	$Y_{\text{Triac}}$ (%)	T (°C)	t (min)	$Y_{\text{FAME}}$ (%)	$Y_{\text{Triac}}$ (%)
200 bar (RMa = 1:3)*				200 bar (RMa = 1:5)**			
325	15	2,22	0,52	325	15	1,95	ND
	25	4,46	0,74		25	5,25	ND
	35	6,83	0,59		35	7,56	ND
	45	11,61	0,57		45	9,70	ND
	55	11,75	0,55		55	9,90	ND
350	15	13,12	0,14	350	15	10,09	0,21
	25	19,64	0,19		25	14,26	0,19
	35	29,21	0,66		35	22,89	0,52
	45	34,27	1,63		45	29,67	0,84
	55	35,60	1,15		55	35,80	0,81
375	15	31,55	1,20	375	15	35,26	1,40
	25	38,18	3,91		25	38,96	3,07
	35	40,20	6,29		35	45,04	3,99
	45	46,35	9,32		45	56,67	9,34
	55	39,31	7,95		55	49,62	6,96
150 bar (RMa = 1:5)**							
375	15	28,58	5,52	375	45	41,94	6,40
	25	36,80	2,94		55	43,71	7,79
	35	39,26	5,06				

ND = Não Detectável

\*razão mássica (1:3) = razão molar (1:35)

\*\*razão mássica (1:5) = razão molar (1:58)

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

### 4.3.1 - Efeito da temperatura, razão mássica e tempo

A Figura 4.9 apresenta os resultados obtidos do rendimento em ésteres ( $Y_{FAME}$ ), em função do tempo, sob várias temperaturas (325, 350 e 375 °C), nas razões mássicas óleo/acetato de metila (O/AM) de 1:3 e 1:5, e na pressão de 200 bar.

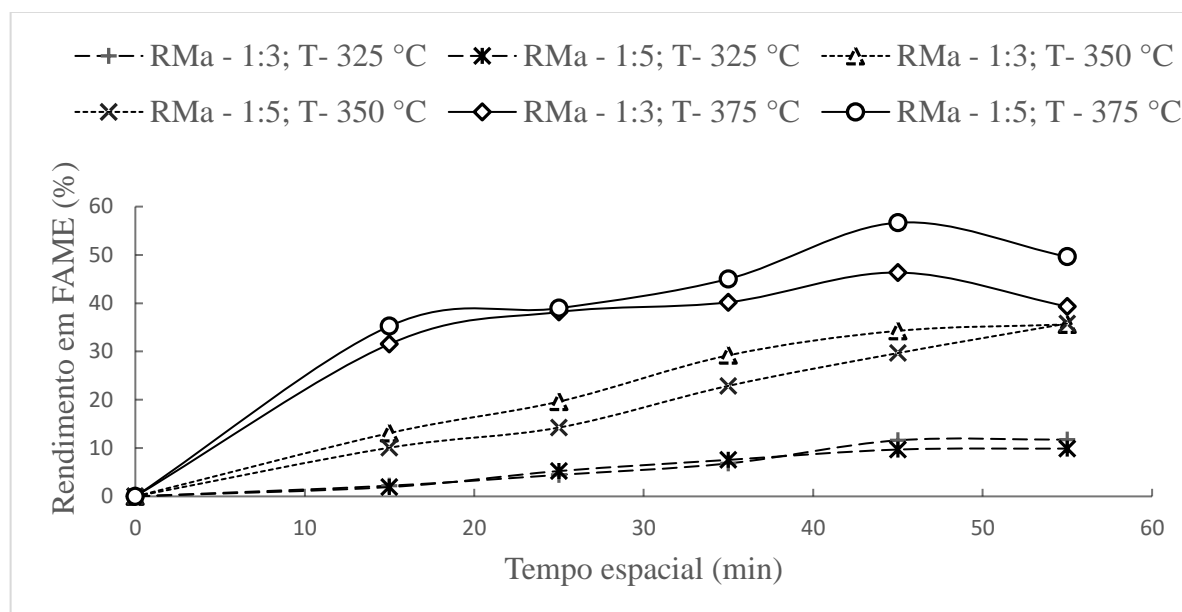


Figura 4.9 - Efeito do tempo (t), temperatura (T) e da razão mássica (O/AM) sobre o rendimento em ésteres (P = 200 bar).

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

Observa-se que a temperatura influenciou positivamente nos resultados do rendimento em FAME, onde o maior valor (56,67%) foi obtido a 375 °C e 45 minutos. Nota-se que, sob altas temperaturas (375 °C), o rendimento em ésteres tende a cair em tempos espaciais prolongados, pois a exposição prolongada dos triglicerídeos nas altas temperaturas promove consideráveis degradações térmicas, o que impede que elevadas conversões sejam alcançadas. A decomposição térmica ocorreu, provavelmente, devido principalmente à exposição dos ésteres poliinsaturados (C18:2 e C18:3) (Goembira & Saka, 2013). Segundo Niza *et al.* (2013) e Imahara *et al.* (2006), a razão para este fenômeno pode ser discutida a partir da visão da química lipídica, na qual um átomo de hidrogênio, na posição do grupo metileno entre duas duplas ligações, pode ser mais facilmente retirado em comparação com outro grupo metileno. Assim, com uma dupla ligação, o oleato de metila é mais estável do que o linoleato de metila poliinsaturado que tem duas ligações duplas.

Ainda de acordo com a Figura 4.9, observa-se que o tempo espacial não exerceu grande influência sobre o rendimento na temperatura de 325 °C, induzindo mais fortemente o aumento do rendimento nas temperaturas mais elevadas (375 °C). Segundo Komintarachat *et al.* (2015), há um efeito de interação entre o tempo e a temperatura de reação, de modo que temperaturas reacionais mais baixas requerem tempos espaciais mais longos para se obter o mesmo rendimento de FAME. Ademais, em altas temperaturas, o equilíbrio ocorre mais rapidamente e, com isto, os rendimentos são maiores. Ainda segundo Komintarachat *et al.* (2015), o tempo espacial (que decresce quando se eleva a vazão mássica sob temperatura constante) é dependente da temperatura, visto que o fluxo volumétrico da mistura é dependente da taxa mássica da mistura reagente e da densidade da mistura nas condições de temperatura e pressão da reação, de forma que um incremento na temperatura acarreta em decréscimo no tempo espacial.

Apesar do rendimento ter aumentado com o tempo espacial, nota-se que, após 45 minutos de reação, houve um decréscimo no rendimento em ésteres a 375 °C (Figura 4.9). De acordo com Vieitez *et al.* (2011), uma redução na vazão mássica está associada a um aumento do tempo espacial, acarretando um aumento do teor de esteres até um ponto crítico da mistura. Os resultados destes autores indicaram que a vazão volumétrica da mistura de reação é significativa em reações supercríticas. Segundo He *et al.* (2007) e Demirbas (2008), esse decréscimo apresentado no rendimento pode ser motivado por reações paralelas que estão ocorrendo no processo, como reações de decomposição térmica e reações de hidrogenação, consumindo os ésteres insaturados, especificamente C18:2 e C18:3. Os autores também citam a existência de um valor crítico de tempo espacial, pois, ao ultrapassar esse valor com altas temperaturas, o rendimento em ésteres pode diminuir, pois outras reações podem ocorrer, dando origem a novos produtos.

A Figura 4.9 também mostra que a variação da razão mássica (O/AM) não exerceu forte influência sobre o rendimento em FAME nas três temperaturas avaliadas. O maior rendimento foi obtido com razão mássica 1:5, devido ao excesso de acetato de metila, que deslocou o equilíbrio de reação para a produção de ésteres metílicos.

O excesso de acetato de metila gera um efeito protetor em relação à decomposição térmica (Goembira & Saka, 2013). Este efeito protetor ocorre, sobretudo, em relação aos ésteres metílicos de cadeia poliinsaturada, que são mais sensíveis à degradação térmica. O mecanismo de *cage-effect* (onde as moléculas de acetato de metila formam uma espécie de gaiola protetora

em torno dos ésteres metílicos poliinsaturados), citado por Ehara *et al.* (2002), propicia uma diminuição da degradação térmica em altas temperaturas. Entretanto, o excesso de acetato de metila não só adiciona custos ao processo global, mas também necessita ser removido após a reação. Tan *et al.* (2011) observaram uma diminuição no rendimento em ésteres com o aumento da quantidade de solvente em relação à massa de óleo de palma superior à razão molar O/AM 1:42. Isto ocorre, provavelmente, devido à elevação da temperatura e do tempo espacial utilizados nos experimentos. No entanto, estes mesmos autores mostraram que o aumento da quantidade de acetato de metila não impede a degradação de componentes em altas temperaturas de reação, o que pode ser corroborado na Figura 4.9, a temperatura de 375 °C.

### 4.3.2 - Efeito da Pressão

A pressão do sistema representa uma variável importante para o processo de interesterificação supercrítica, por isso a Figura 4.10 apresenta o efeito da pressão sobre o rendimento em FAME, a 375 °C e razão mássica (O/AM) de 1:5. Observa-se que o aumento da pressão influenciou positivamente no rendimento em FAME, porém essa influência não foi superior a 26% (em 45 min de reação). Nos experimentos realizados a 150 bar, o rendimento praticamente estabilizou a partir de 35 min, porém, para os experimentos realizados a 200 bar, o rendimento apresentou um decréscimo em seu valor a partir de 45 min. Neste trabalho, não foram avaliadas pressões superiores a 200 bar, devido à literatura já ter constatado que incrementos na pressão acima de 200 bar não geram aumentos significativos no rendimento em ésteres (Goembira & Saka, 2013; Campanelli *et al.*, 2010).

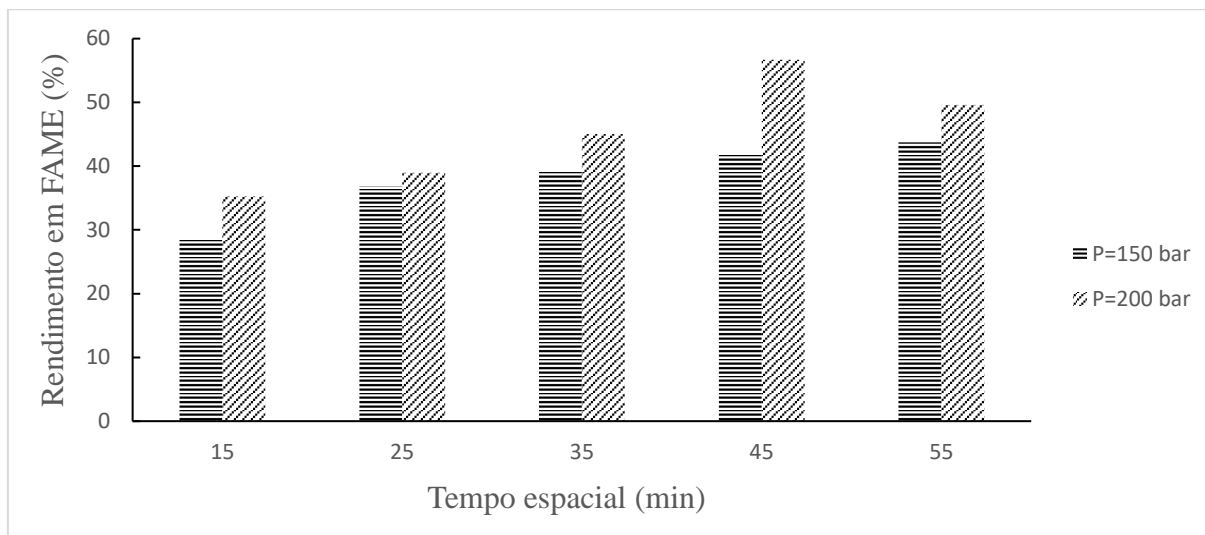


Figura 4.10 - Efeito da pressão sobre o rendimento (FAME). T = 375 °C e razão mássica óleo/AM 1:5.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

O aumento do rendimento, em função do acréscimo na pressão, deve-se, possivelmente, à maior densidade da mistura reacional, que acarreta colisões mais frequentes entre as moléculas reagentes (Turro, 2005). O aumento da pressão também é responsável pelo aumento da solubilidade entre o óleo e o acetato de metila (Marx, 2016), além da provável diminuição da decomposição em altas temperaturas (Goembira & Saka, 2013).

Conclusões semelhantes foram encontradas por diversos autores que obtiveram seus rendimentos máximos a 200 bar, utilizando diferentes fontes de triglicerídeos: Macaúba - Processo Contínuo (Doná *et al.*, 2013); Pinhão-Manso - Batelada (Niza *et al.*, 2011); Palma - Batelada (Tan *et al.*, 2010). Contudo, de acordo com Goembira & Saka (2013), não ocorre aumento no rendimento de triacetina em pressões inferiores a 150 bar (Tabela 4.5). Este fenômeno se deve ao fato de que a formação de triacetina se inicia através da indução de substituição acila completa no esqueleto do glicerol com  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , a partir do acetato de metila, e esta substituição completa ocorre na faixa de pressão entre 200 e 300 bar. De acordo com Goembira & Saka 2014, a utilização de temperaturas mais baixas sob elevada pressão pode contribuir para uma menor decomposição térmica e, conseqüentemente, possíveis rendimentos mais elevados.



#### 4.4 – Interesterificação com adição de ácido acético

Na Tabela 4.6, são apresentados os rendimentos em FAME obtidos a partir do óleo de sementes de algodão e acetato de metila com adição de solução aquosa de ácido acético na concentração de 26% em massa. Para avaliar o efeito do ácido acético sobre o rendimento, inicialmente foi adicionado 10%, em relação à massa de óleo, da solução aquosa do ácido, variando-se a temperatura do sistema em 325, 350 e 375 °C. Nesta etapa inicial, a pressão foi mantida constante (200 bar) e a razão mássica óleo/acetato de metila variou entre 1:3 e 1:5.

No segundo momento, foi avaliado o efeito da pressão do sistema sobre o rendimento em FAME, nas pressões de 150 e 200 bar com a adição de solução aquosa de ácido acético. Por fim, a quantidade de solução de ácido acético na amostra reacional foi estudada, a fim de se avaliar seu efeito sobre a reação de interesterificação. Foi avaliada a adição de 5, 10 e 20%, em massa, de solução aquosa de ácido acético em relação à massa de óleo. O maior rendimento em FAME (85,80%) e em triacetina (13,71%) foi obtido a 350 °C, 200 bar, razão mássica O/AM 1:3, utilizando 20% de solução aquosa de ácido acético (concentração mássica de 26%) em 35 min de reação.

Tabela 4.6 – Rendimentos em FAME e em triacetina com adição de ácido acético.

T (°C)	t (min)	Y <sub>FAME</sub> (%)	Triacetina (%)	T (°C)	t (min)	Y <sub>FAME</sub> (%)	Triacetina (%)
RMa = 1:3*; 200 bar (10% AA)				RMa = 1:5**; 200 bar (10% AA)			
325	15	25,33	0,31	325	15	13,96	0,47
	25	43,62	2,08		25	26,16	1,15
	35	58,47	4,78		35	41,14	1,25
	45	63,78	6,16		45	50,45	2,18
	55	56,67	5,39		55	54,79	4,55
350	15	47,17	2,36	350	15	32,30	0,33
	25	61,93	5,09		25	55,75	3,64
	35	76,70	7,22		35	65,26	5,78
	45	77,16	8,11		45	76,13	8,55
	55	69,27	4,53		55	65,70	3,71
375	15	62,31	2,28	375	15	59,97	4,96
	25	64,16	2,81		25	68,88	5,06
	35	66,08	3,24		35	69,62	5,35
	45	63,83	3,44		45	71,63	5,99
	55	59,79	2,64		55	75,50	6,21
RMa = 1:3*; 150 bar (10% AA)				RMa = 1:5**; 150 bar (10% AA)			
350	15	35,59	0,79	375	15	49,51	3,14
	25	58,89	2,26		25	59,74	6,60
	35	68,37	3,62		35	63,27	7,63
	45	71,75	4,56		45	65,58	6,62
	55	68,76	4,56		55	66,43	5,32
RMa = 1:3*; 200 bar (5% AA)				RMa = 1:3*; 200 bar (20% AA)			
350	15	32,49	0,48	350	15	58,19	3,23
	25	55,85	2,80		25	71,02	7,16
	35	63,62	5,06		35	85,80	13,71
	45	67,59	6,71		45	77,53	4,55
	55	68,45	6,30		55	70,99	4,79

Legenda: RMa – Razão Mássica (óleo/AM), Y<sub>FAME</sub> – Rendimento em FAME, AA – Ácido Acético.

\*razão mássica (1:3) = razão molar (1:35)

\*\*razão mássica (1:5) = razão molar (1:58)

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

#### 4.4.1 – Efeito da temperatura, razão mássica (O/AM) e tempo

A Figura 4.11 apresenta os valores de rendimento em FAME das reações de interesterificação com a presença de ácido acético, a 325, 350 e 375 °C, 200 bar e razões

mássicas óleo/acetato de metila 1:3 e 1:5. Nestas reações, foram utilizadas 10% em massa da solução de ácido acético (26%), tendo em vista o estudo de Goembira & Saka (2014), que obtiveram seus melhores resultados com tal concentração de ácido acético. Os mesmos desenvolveram esse método de interesterificação em presença de aditivos de reação a fim de avaliar o efeito sobre o rendimento em FAME com a amenização das condições de processo (pressão e temperatura). Após diversos testes, os mesmos concluíram que o melhor aditivo foi a solução aquosa de ácido acético nas proporções de 10% em relação à massa de óleo.

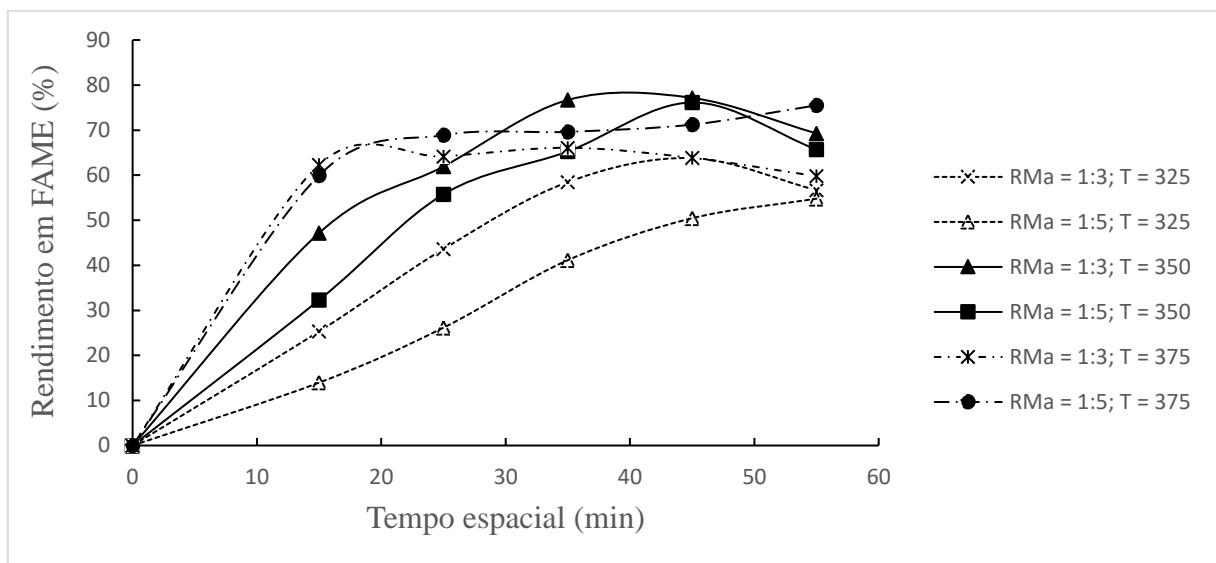


Figura 4.11 - Efeito da temperatura, razão mássica (óleo/AM) e tempo sobre o rendimento em FAME. Pressão = 200 bar e 10% de solução aquosa de ácido acético (26%).

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

É nítida a diferença entre os rendimentos dos produtos das reações envolvendo a solução de ácido acético e sem a presença do mesmo (Tabelas 4.6 e 4.5). A diferença dos valores chega a ser 11,6 vezes maior a 325 °C, razão mássica 1:3 e tempo espacial de 15 min. Ainda é perceptível que a influência do ácido acético decresce com o aumento da temperatura e do tempo espacial, todavia, em qualquer uma das condições, o rendimento em FAME, na presença do ácido, sempre será superior. Este fenômeno deve-se à maior reatividade dos ácidos graxos livres formados com o auxílio do ácido acético, em detrimento dos triglicerídeos de cadeias moleculares maiores (Goembira *et al.*, 2012; Saka & Isayama, 2009).

A adição de ácido acético também foi responsável pela amenização das condições de processo (temperatura), sendo atingidos rendimentos em FAME superiores em temperaturas

menores (Goembira & Saka, 2015). A Figura 4.11 mostra que os rendimentos máximos em FAME são obtidos a 350 °C, utilizando ácido acético, e não mais a 375 °C, quando reagiram somente acetato de metila e óleo de algodão. Rendimentos satisfatórios também foram obtidos a 325 °C com as duas razões mássicas óleo/AM (1:3 e 1:5). Por exemplo, em 45 min e razão mássica óleo/AM 1:3, o rendimento em FAME a 325 °C (56,02%) foi superior ao encontrado em 375 °C (53,91%).

O efeito da adição do ácido acético foi mais pronunciado em curtos tempos espaciais (Figura 4.11). Em apenas 15 min de reação, 62,31% de rendimento em FAME foram alcançados a 375 °C, 200 bar e razão mássica O/AM 1:3. Comparando-se, especificamente, esse ponto com os rendimentos em FAME da reação sem ácido acético, esse valor de rendimento (62,31%) foi superior a qualquer valor obtido nas diversas condições de estudo sem ácido acético. Na reação sem ácido acético, em 15 min de reação, o maior valor de rendimento em FAME obtido foi de 35,26%. Esta característica também foi confirmada por Goembira & Saka (2015) que obtiveram valores superiores a 50% em ésteres em 15 min, 300 °C, 200 bar e 10% de ácido acético. Porém, esses mesmos autores perceberam um decréscimo nos valores de rendimento em tempos superiores a 45 min, devido à decomposição térmica.

Também é perceptível (Figura 4.11) que o rendimento em FAME, em presença de ácido acético, tende a se estabilizar ou até mesmo decair com o aumento do tempo espacial, provavelmente devido à decomposição térmica. Este mesmo fenômeno também foi observado e discutido por Goembira & Saka (2014), utilizando óleo de canola. O óleo de algodão mostrou-se mais sensível às altas temperaturas, acarretando em altos valores de decomposição térmica, devido sua característica de óleo vegetal poliinsaturado (Imahara *et al.*, 2008). Apesar de terem sido realizados ensaios em temperaturas maiores (375 °C), rendimentos maiores não foram obtidos devido às decomposições térmicas, ocasionadas pela exposição do óleo e dos FAME às altas temperaturas.

A adição de ácido acético à mistura de acetato de metila e óleo para a produção de FAME é responsável pelo fenômeno de acidólise dos triglicerídeos, produzindo ácidos graxos livres (AGL), que são mais reativos quando comparados aos triglicerídeos, acelerando a reação de interesterificação (Campanelli *et al.*, 2010; Saka & Isayama, 2009). No presente trabalho, foram utilizados água e ácido acético, simultaneamente, produzindo AGL a partir da hidrólise e acidólise dos triglicerídeos, respectivamente. Esta metodologia foi responsável pelo aumento

significativo do rendimento em FAME, devido a maior reatividade dos AGL (Goembira & Saka, 2014).

#### 4.4.2 – Efeito da razão mássica óleo/ácido acético

A Figura 4.12 apresenta o efeito do tempo e da razão mássica de óleo/ácido acético (5, 10 e 20% de solução de ácido acético a 26%), sobre os rendimentos em FAME. Os experimentos foram realizados na temperatura de 350 °C, pressão 200 bar e razão mássica óleo/AM 1:3. O máximo rendimento em FAME (85,80%) foi obtido com adição de 20% em peso de ácido acético. Porém, o acréscimo de 10% de solução aquosa de ácido acético no meio reacional produziu valores próximos aos gerados com 20%, com diferença média de 10% durante os primeiros 35 min, e praticamente igualando-se nos tempos espaciais mais prolongados.

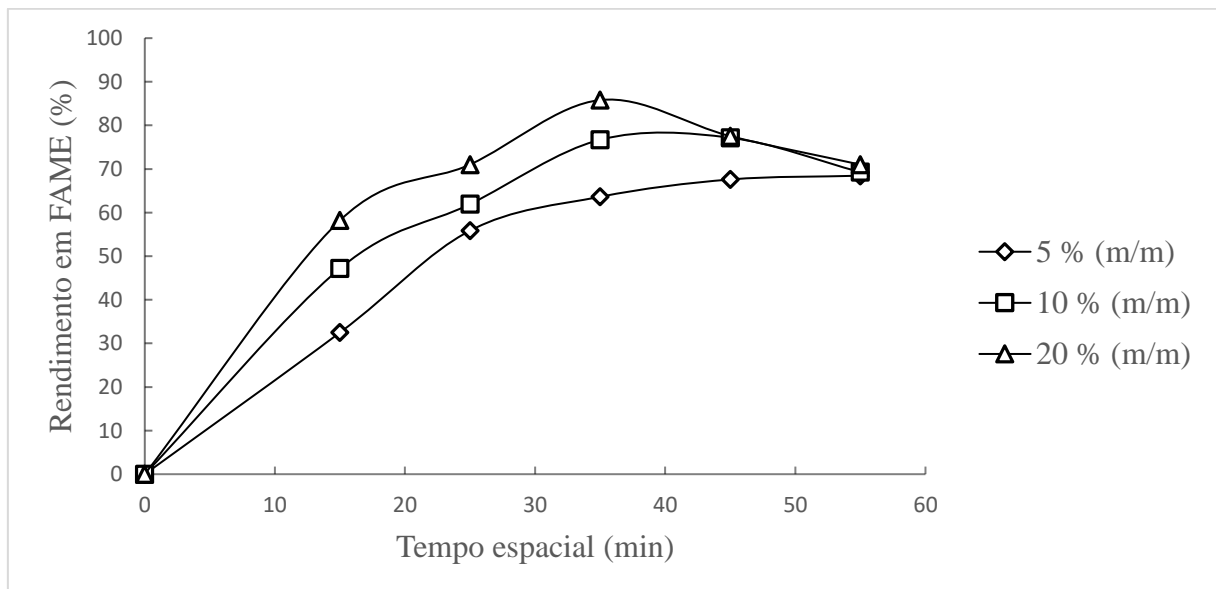


Figura 4.12 - Efeito da adição de solução de ácido acético (26%) sobre o rendimento em FAME. T = 350 °C, P = 200 bar e razão mássica O/AM = 1:3.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

Como é observado na Figura 4.12, o rendimento em FAME cai consideravelmente a partir de 35 min, quando utilizado 20% de solução de ácido acético, tendo em vista que, nessas

condições, o ácido acético age como um catalisador ácido para a produção de FAME, mas também catalisa a decomposição dos produtos gerados, principalmente nos primeiros minutos de reação (Campanelli *et al.*, 2010). No presente estudo, a proporção de 10% em massa de solução aquosa de ácido acético (26%) mostrou ser uma concentração razoável para a produção de biodiesel, pois gerou rendimentos em FAME próximos aos produzidos com 20% de ácido acético, contudo, não ocasionou quedas tão acentuadas na quantidade de FAME produzido, como foi verificada quando utilizada a proporção de 20%. Provavelmente, este fenômeno se deve ao efeito mais acentuado da acidólise e da hidrólise, que produzem ácidos graxos livres, precursores dos ésteres, em detrimento da decomposição dos FAME (Goembira & Saka, 2014).

#### 4.4.3 – Efeito da pressão

O efeito da pressão sobre o rendimento em FAME é demonstrado na Figura 4.13. Sabendo-se que os melhores rendimentos sem a utilização de ácido acético foram obtidos a 375 °C, razão mássica 1:5 e pressão de 200 bar; e que o processo utilizando ácido acético foi mais eficiente na pressão de 200 bar, 350 °C e razão mássica 1:3, essas mesmas condições foram repetidas, porém na pressão de 150 bar, utilizando solução aquosa de ácido acético.

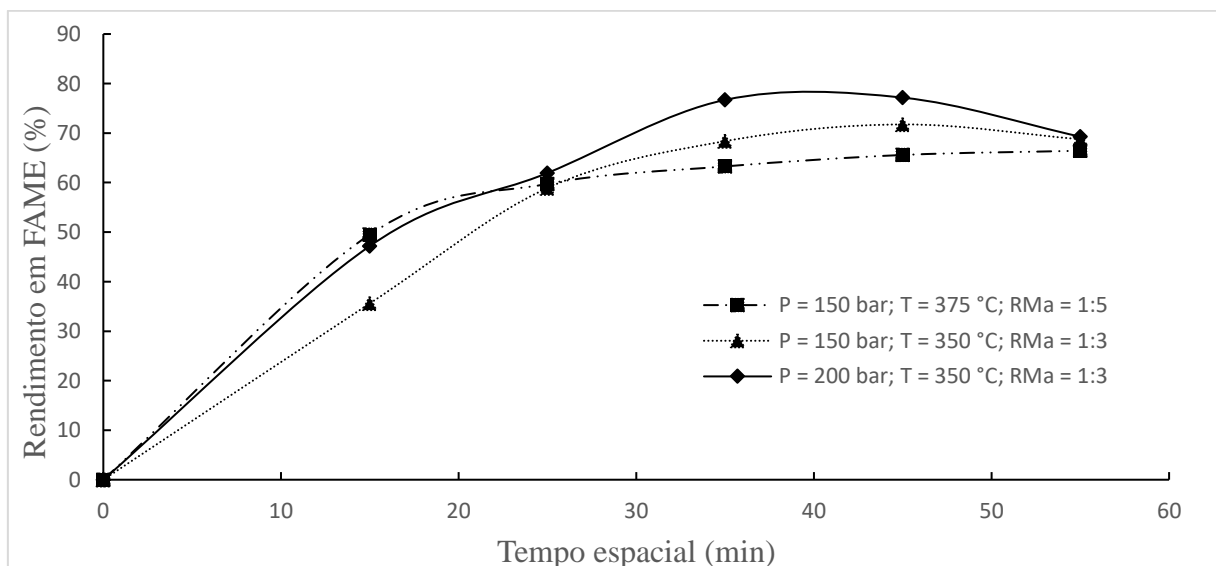


Figura 4.13 - Efeito da pressão sobre o rendimento em FAME.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

Os melhores rendimentos em FAME foram alcançados com a pressão de 200 bar em todos os tempos espaciais. Quando comparado na mesma temperatura (350 °C) e razão mássica (1:3), a diferença nos valores de rendimento não ultrapassa 12%. Observa-se, ainda, que os rendimentos tendem a se igualar em tempos mais prolongados de reação (55 min) devido, provavelmente, à decomposição térmica nas altas temperaturas por tempos prolongados de exposição dos ésteres produzidos.

Observa-se (Figura 4.13) que a pressão é uma variável do processo que não interfere fortemente sobre o rendimento em FAME, apesar de ser nítido o acréscimo nos valores de rendimento em respostas ao aumento da pressão do sistema de 150 para 200 bar. Palacios-Nereo *et al.* (2016) observaram que o aumento da pressão só influenciou o rendimento em FAME até 155 bar, sendo este efeito menos relevante em pressões superiores, porém os mesmos afirmaram que a pressão não afeta de forma negativa o rendimento do processo supercrítico.

#### 4.5 – Decomposição térmica da interesterificação

O estudo da decomposição térmica, com e sem a adição de ácido acético, é mostrado na Tabela 4.7 e na Figura 4.14. A avaliação da decomposição foi realizada com razão mássica óleo/acetato de metila 1:5 e na maior temperatura de estudo (375 °C), visto que as maiores perdas de rendimento, devido à degradação térmica, ocorrem nas temperaturas mais elevadas.

Tabela 4.7 - Decomposição térmica dos FAME com e sem a presença de ácido acético. T = 375 °C; RMa = 1:5.

Tempo	P – 150 bar	P – 200 bar	P – 200 bar
	(10% AA)	(10% AA)	(Sem AA)
Decomposição (%)			
15	24,78	30,91	38,57
25	29,46	37,00	41,40
35	36,61	38,84	46,67
45	41,03	42,37	49,82
55	43,73	45,18	53,76

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

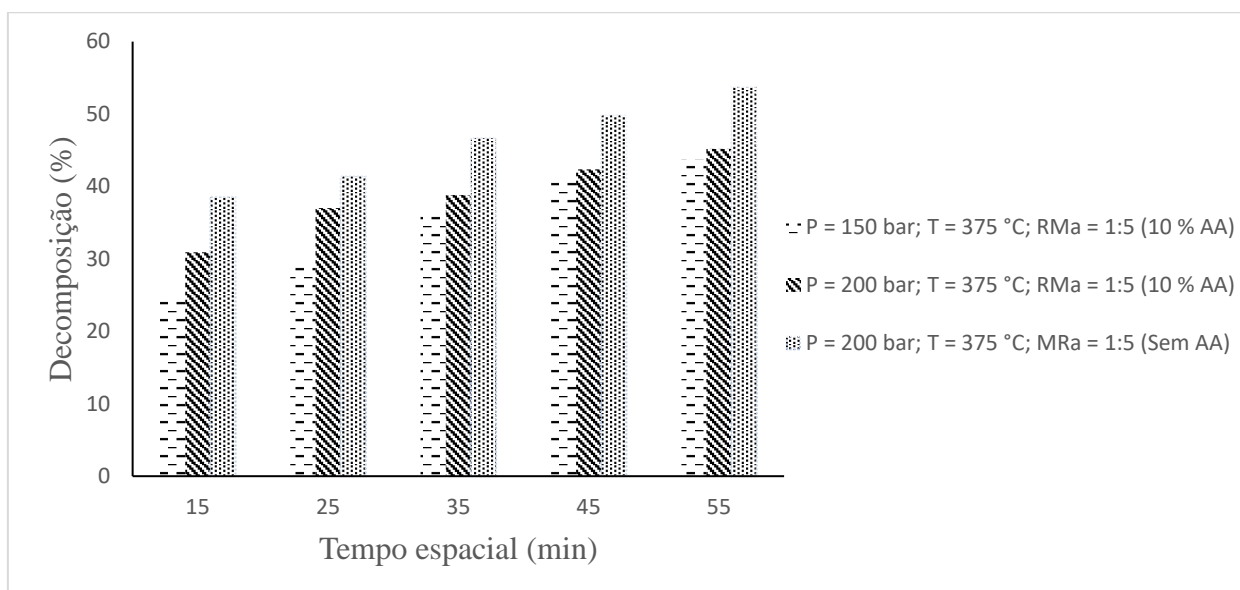


Figura 4.14 - Decomposição térmica dos FAME's com e sem a presença de ácido acético. 150 e 200 bar, 375 °C e razão mássica O/AM 1:5.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

É observado que a decomposição térmica dos ésteres metílicos tem a tendência a aumentar quando se aumenta o tempo de exposição dos mesmos às altas temperaturas de processo. Na Figura 4.14, é visto que as maiores degradações térmicas ocorrem sob pressão de 200 bar, sem a presença de ácido acético. Altos valores de decomposição são observados para os produtos da interesterificação do óleo de sementes de algodão, sobretudo devido ao alto teor de triglicerídeos poliinsaturados que caracteriza esse óleo. Goembira & Saka (2013), comparando o óleo de canola (C18:1-62,5%; C18:2-21,2%; C18:3-9%) e o óleo de palma (C18:1-43,5%; C18:2-10,8%; C18:3-0,2%), constataram que o rendimento em FAME do óleo de palma foi menos afetado em altas temperaturas, devido ao mesmo apresentar, em sua composição, menor índice de ácidos graxos poliinsaturados.

A forte decomposição térmica observada, principalmente nos FAME insaturados presentes no óleo de algodão, não permitiu que valores máximos de rendimento em FAME fossem atingidos. Figueroa *et al.* (2016), estudando o óleo de mamona para a produção supercrítica de biodiesel, também relataram que o rendimento em FAME dos ésteres C18:1, C18:2, C18:3 e C18:1-OH cresceu gradativamente com a temperatura e o tempo espacial; porém, a partir de 300 °C, a porcentagem desses FAME no biodiesel produzido apresentou quedas significativas devido à decomposição térmica.



A estabilidade térmica do oleato de metila, do linoleato de metila e da triacetina, em presença de acetato de metila, também foi avaliada por Niza *et al.* (2013), observando que o oleato de metila (C18:1) apresentou boa estabilidade térmica até a temperatura de 360 °C, decaindo sua recuperação a partir desta temperatura. Porém, o linoleato de metila (C18:2) apresentou forte diminuição de recuperação, com recuperação de apenas 4% quando exposto à temperatura de 420 °C. Nesse mesmo trabalho, o linoleato de metila apresentou severas degradações térmicas a partir de 330 °C.

De modo geral, há relatos na literatura que comprovam que os ésteres saturados e monoinsaturados são relativamente estáveis até temperaturas de 350 °C, ocorrendo o contrário com os FAME poliinsaturados, que são degradados a partir de temperaturas menores (Imahara *et al.*, 2008).

Figuroa *et al.* (2016), ainda estudando a decomposição térmica dos FAME insaturados, observaram que, até 300 °C, praticamente não ocorreu a degradação dos ésteres metílicos, porém a degradação aumentou até atingir valores máximos (80,89%) em 350 °C, 200 bar e 90 min. Porém, o rendimento dos ésteres saturados aumenta com o aumento da temperatura e do tempo espacial, devido aos mesmos serem mais estáveis em presença de calor (Figuroa *et al.*, 2016; Palacios-Nereo *et al.*, 2016). As principais reações que participam do processo de decomposição térmica dos FAME são as isomerizações cis-trans, que ocorrem entre 275 e 400 °C; hidrogenação, a partir de 325 °C; e a pirólise, em temperaturas superiores a 350 °C (Lin *et al.*, 2013; Hee-Yong *et al.*, 2011).

Observa-se também que a solução aquosa de ácido acético oferece um efeito protetor aos FAME produzidos, pois as reações sem a presença de ácido acético apresentam maiores valores de decomposição térmica. O maior valor de decomposição (53,76%) foi atingido em 200 bar, 375 °C, razão mássica óleo/AM 1:5 em 55 min de reação, sem a adição de ácido acético. Também pode-se afirmar que a pressão tem efeito positivo sobre a decomposição dos FAME, com o conseqüente aumento da degradação à medida que a pressão varia de 150 para 200 bar.

#### 4.6 – Estudo cinético da interesterificação supercrítica – Modelo aproximado

Neste tópico, é apresentado o estudo cinético aproximado da reação de interesterificação em condições supercríticas. Devido ao caráter inovador desta técnica de síntese de biodiesel (interesterificação), ainda são escassos os trabalhos sobre o estudo cinética desta reação, não sendo encontrados estudos envolvendo a cinética da interesterificação do óleo de sementes de algodão em condições supercrítica de pressão e temperatura.

Desta forma, foram avaliadas três temperaturas, 325, 350 e 375 °C, com a pressão do sistema fixada em 200 bar e a razão mássica óleo/acetato de metila 1:5, para o estudo cinético dessa reação envolvendo óleo de algodão. As constantes de velocidade aparente para cada temperatura foram obtidas a partir do ajuste do modelo de segunda ordem (Figura 4.15), onde a inclinação da reta simboliza a constante cinética para a temperatura em estudo.

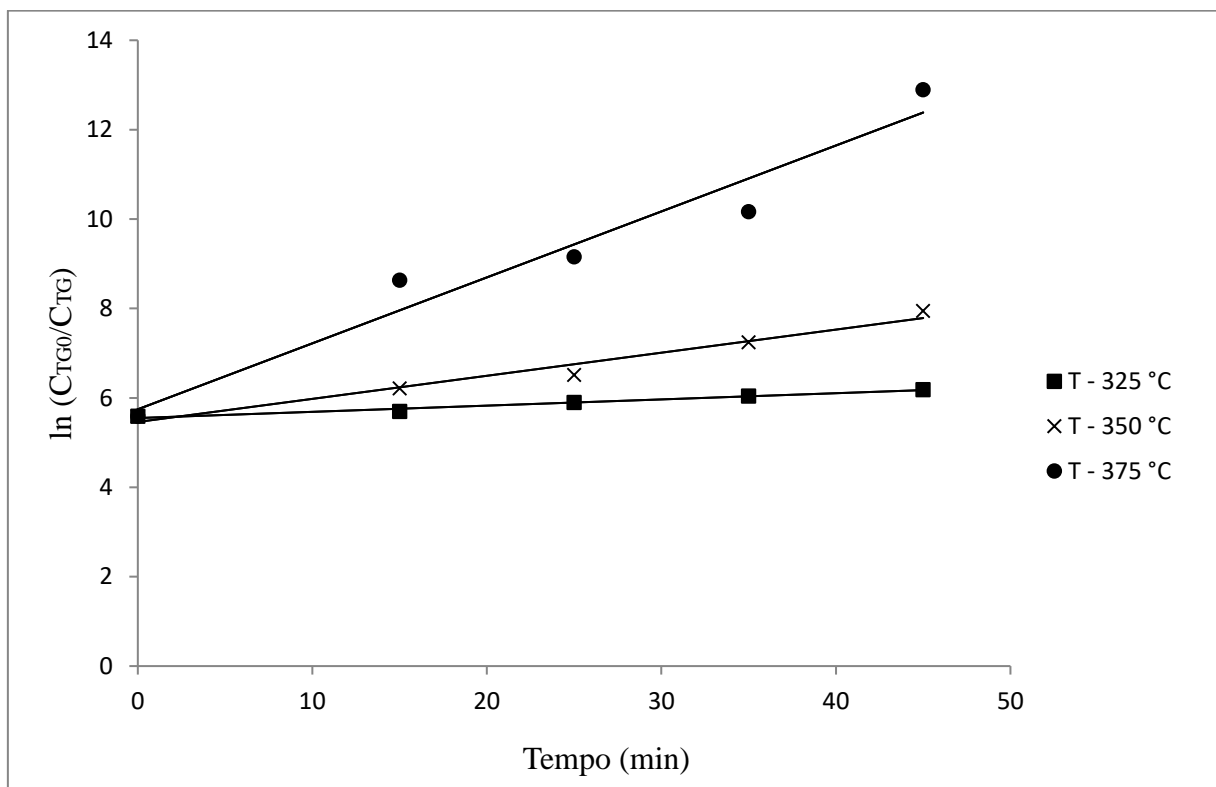


Figura 4.15 - Modelo de segunda ordem - Estudo cinético da interesterificação supercrítica do óleo de sementes de algodão. P = 200 bar e RMa = 1:5.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

Baseando-se na Figura 4.15, pode-se constatar o bom ajuste da cinética de reação a um modelo de segunda ordem, tendo em vista os altos coeficientes de correlação (Tabela 4.8) que foram superiores a 0,95 em todas as condições estudadas. Casas *et al.* (2011), avaliando a interesterificação do óleo de girassol nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, em presença de catalisador básico, também encontraram bons ajustes para o modelo cinético de segunda ordem. Esses autores concluíram que a reação de transesterificação apresenta cinética mais rápida que a reação de interesterificação e que a etapa limitante da reação entre o óleo e o acetato de metila é a conversão do diacetinamonoglicerídeo em triacetina. O possível motivo para a cinética mais rápida da reação de transesterificação é a maior solubilidade do metanol nos triglicerídeos, em relação ao acetato de metila (Saka & Isayama, 2009).

Tabela 4.8 - Constantes de velocidade e energia de ativação da reação de interesterificação supercrítica. P = 200 bar e RMa = 1:5.

T (temperatura) (°C)	k' (Constante de velocidade aparente) (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Coeficiente de correlação	E (Energia de ativação) (kJ/mol.K)	A (Fator de frequência) (min <sup>-1</sup> )
325	0,0139	0,9784		
350	0,0517	0,9708	152,30	2,90×10 <sup>11</sup>
375	0,1475	0,9510		

Na Tabela 4.8, são apresentados os valores das constantes cinéticas para as três condições propostas neste estudo. É nítido que a temperatura influencia positivamente as constantes cinéticas da reação de interesterificação do óleo de algodão em condições supercríticas. O valor máximo observado para a constante de velocidade aparente foi de 0,1475 min<sup>-1</sup> para a temperatura de 375 °C e razão mássica óleo/AM 1:5.

A Figura 4.16 apresenta a linearização das constantes de velocidade das três temperaturas estudadas na razão molar óleo/AM 1:5. A partir da inclinação da reta, foi possível a obtenção do valor da energia de ativação para a interesterificação. Já o coeficiente linear da reta indica o fator de frequência da reação em estudo. De posse desses valores, foi possível encontrar o modelo representativo da reação de interesterificação, em condições supercríticas, na razão mássica 1:5 e pressão 200 bar (Equação 25).

$$(-r_{TG}) = 2,90 \times 10^{11} \cdot \exp \left[ \frac{-152,30}{RT} \right] C_{TG}^2 \quad (25)$$

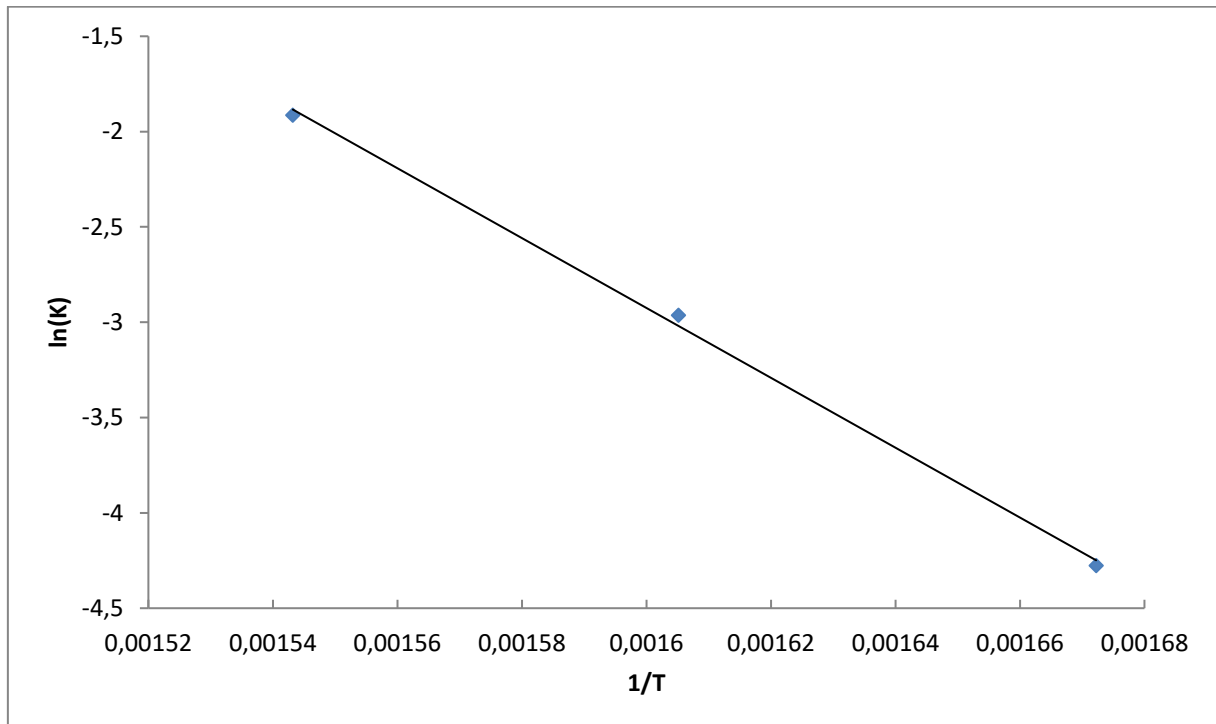


Figura 4.16 – Ajuste do modelo de segunda ordem para as temperaturas de 325, 350 e 375 °C, com razão mássica óleo/AM 1:5 e pressão 200 bar.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

Em relação à energia de ativação, foi encontrado o valor de 152,30 kJ/mol.K para a reação de interesterificação a 200 bar de pressão, razão mássica 1:5 e temperatura variando de 325 a 375 °C. Na literatura, são encontrados valores superiores para este parâmetro na reação de interesterificação supercrítica do óleo de soja (373 kJ/mol.K), girassol (349 kJ/mol.K) e pinhão-manso (364 kJ/mol.K) na pressão de 200 bar e razão molar óleo/AM 1:42 (Campanelli *et al.*, 2010). Um dos possíveis motivos para este valor inferior de energia de ativação é o fato da reação deste presente trabalho ter sido realizada em reator tubular de fluxo contínuo, que apresenta a cinética de reação mais rápida que em reatores em batelada, utilizado no trabalho de Campanelli *et al.* (2010)

Na Figura 4.17, é apresentado um comparativo entre os dados experimentais obtidos a partir da interesterificação supercrítica do óleo de algodão e os dados do modelo teórico de

segunda ordem, sendo constatados razoáveis ajustes entre o prático e o teórico. O bom ajuste confirma, em parte, o pressuposto inicial de que a reação estudada pode ser representada por um modelo de segunda ordem.

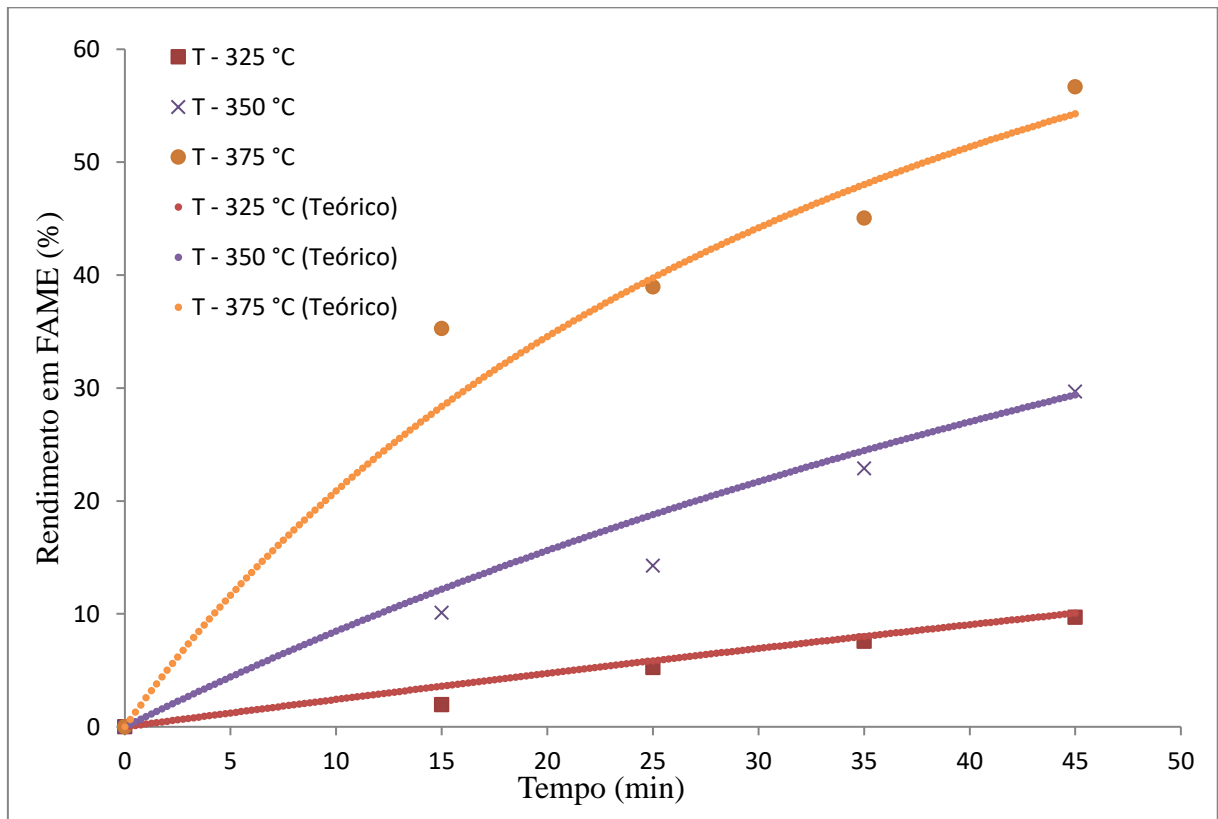


Figura 4.17 – Comparativo dos pontos experimentais obtidos na interesterificação supercrítica e os dados teóricos gerados pelo modelo de segunda ordem. Razão mássica óleo/AM 1:5; P = 200 bar.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

#### 4.7 – Comparação entre técnicas de produção de ésteres

Na Figura 4.18, é apresentado um esquema demonstrativo das principais diferenças e características observadas nas três técnicas de síntese de ésteres em condições supercríticas (pressão e temperatura).

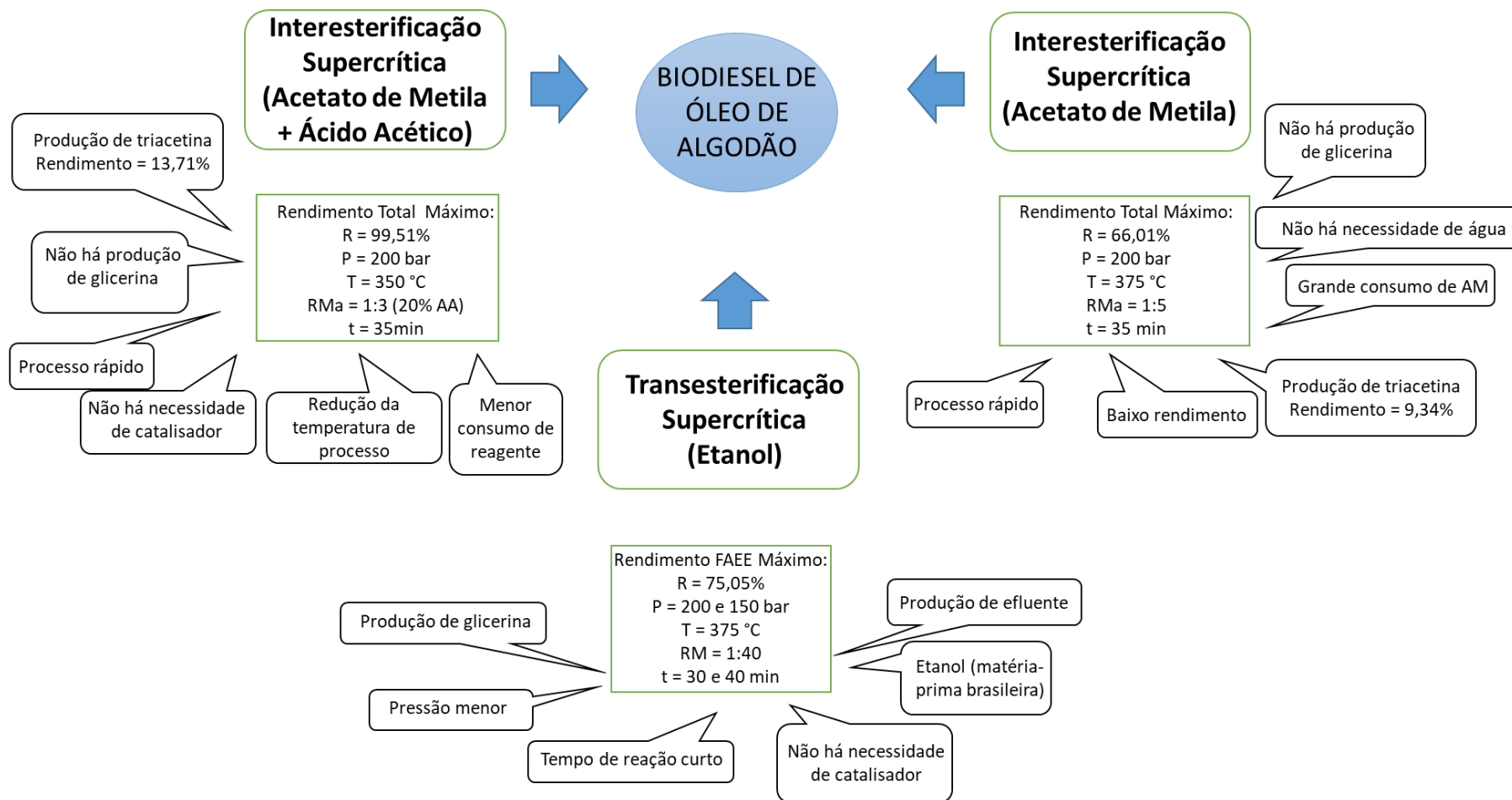


Figura 4.18 - Esquema demonstrativo das principais diferenças entre as rotas de síntese de ésteres abordadas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

Neste trabalho, foram avaliadas três rotas para a produção de ésteres (biodiesel), todas em condições supercríticas: transesterificação com etanol, interesterificação com acetato de metila e interesterificação com acetato de metila e solução aquosa de ácido acético. O substrato utilizado foi o óleo de sementes de algodão, que é uma importante matéria-prima da economia brasileira e fortemente difundida pelas regiões do Brasil.

Os melhores rendimentos em FAEE obtidos pela transesterificação supercrítica foram de 75,05% a 375 °C, razão molar óleo/etanol 1:40, nas pressões de 150 e 200 bar e tempos espaciais de 40 e 30 min, respectivamente. Na interesterificação supercrítica, utilizando acetato de metila, o rendimento máximo total foi 66,01 (FAME – 56,67%; Triacetina – 9,34%), encontrado na pressão de 200 bar, 375 °C, razão mássica óleo/AM 1:5 e 45 min de reação. Já a interesterificação com adição de 20% em massa de solução aquosa de ácido acético (26%) alcançou rendimento total de 99,51% (FAME – 85,80%; Triacetina – 13,71%), com pressão de 200 bar, 350 °C, razão mássica 1:3 e 35 min de reação.

As três técnicas estudadas apresentam muitas características em comum, entre elas a dispensa do uso de catalisadores ácidos ou básicos, que tornam a produção de biodiesel mais onerosa, além de produzir efluentes tóxicos. As condições supercríticas também possibilitam a utilização de matérias-primas de baixa qualidade com presença de ácidos graxos livres e água, além de tornar o processo de separação e purificação mais facilitado.

Outro aspecto em comum observado foi a forte influência da temperatura sobre o rendimento em ésteres, constatada principalmente nos tempos espaciais mais curtos. Porém, a combinação de temperatura alta e tempos espaciais prolongados teve efeito negativo sobre o rendimento, devido à forte decomposição térmica dos ésteres produzidos. Essa decomposição térmica pode ser explicada pelo alto teor de ácidos graxos insaturados presentes no óleo de sementes de algodão (73,16%).

Os baixos tempos espaciais observados também podem ser considerados uma característica positiva destas técnicas em questão, em relação às técnicas convencionais de produção de biodiesel. Em 35 min de reação, rendimentos satisfatórios (99,51%) foram obtidos para a reação de interesterificação. Em relação à pressão do sistema e a razão molar ou mássica, essas variáveis não influenciaram tão fortemente o rendimento como foi observado com a temperatura.

A reação de interesterificação com acetato de metila, em condições supercríticas, apresentou-se, neste trabalho, como a rota menos eficiente, tendo em vista os baixos valores de rendimento. Em comparação com as outras duas rotas estudadas, esta rota necessitou de maior tempo espacial (45 min) e de quantidade de reagente (acetato de metila). Porém, esta técnica obteve rendimento em triacetina de 9,34%, considerado um aditivo do biodiesel.

A adição de solução aquosa de ácido acético à mistura reacional na interesterificação em condições supercríticas proporcionou incrementos nos rendimentos em FAME, devido, sobretudo, às reações paralelas de hidrólise e acidólise que facilitam a produção de ésteres metílicos. Nesta rota, o rendimento máximo (99,51%) foi obtido em temperatura (350 °C) inferior à necessária nas outras duas técnicas (375 °C). A adição de ácido acético também foi responsável pela redução da quantidade de acetato de metila necessária para a obtenção do rendimento máximo deste estudo (de 1:5 para 1:3).

Já a transesterificação com etanol em condições supercríticas apresentou rendimentos intermediários em relação às duas rotas de interesterificação. Rendimentos consideráveis em FAEE foram obtidos em curtos tempos espaciais (30 e 40 min). Porém, rendimentos superiores não foram obtidos, supostamente devido à decomposição térmica proporcionada pelas altas temperaturas, associadas aos longos tempos espaciais. Entretanto, algumas características contribuem de forma negativa para este processo, como a produção de glicerina, que é um subproduto desvalorizado no mercado de combustíveis, além da necessidade de purificação da mesma.



---

CAPÍTULO 5  
CONCLUSÕES

---

## 5. Conclusões

Este trabalho buscou avaliar a viabilidade do óleo de sementes de algodão para a síntese de biodiesel em condições supercríticas. Para tanto, foram estudadas três rotas para a produção de ésteres (biodiesel): a transesterificação e a interesterificação supercrítica com e sem a adição de ácido acético. Foram avaliadas diversas condições experimentais, a fim de se obter os maiores rendimentos em ésteres em condições mais amenas de pressão, temperatura, tempo e quantidades de reagentes. Após os estudos das diversas possibilidades de reação, chegou-se às seguintes conclusões:

- A variável que mais influenciou o rendimento em ésteres, nas três rotas estudadas, foi a temperatura de reação;
- A pressão e a razão mássica óleo/acetato de metila ou etanol não foram variáveis de forte influência sobre o rendimento em ésteres;
- A decomposição térmica afetou negativamente o rendimento de reação, quando a amostra foi exposta às maiores temperaturas por tempos prolongados. A decomposição térmica foi acelerada devido ao alto teor de ácidos graxos poliinsaturados no óleo de sementes de algodão;
- Foi observada, nas três rotas em estudo, queda nos valores de rendimento em ésteres nos maiores tempos espaciais, principalmente em altas temperaturas;
- A adição de solução aquosa de ácido acético na reação de interesterificação foi responsável pela amenização das condições de processo (pressão, temperatura e tempo), além de aumentar consideravelmente a produção de ésteres metílicos a partir do óleo de algodão;
- Comparando as reações de transesterificação e interesterificação em condições supercríticas, conclui-se que os maiores rendimentos em ésteres foram obtidos através da reação utilizando acetato de metila e ácido acético, com a obtenção do maior rendimento total (99,51%).
- O óleo de sementes de algodão mostrou-se como promissora fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel, visto que o mesmo apresentou consideráveis rendimentos, além de ser uma matéria-prima de baixo valor e fortemente difundida em todas as regiões do Brasil.

Em vista disso, sugerem-se os seguintes pontos para o desenvolvimento de trabalhos futuros nesse mesmo tema:

- Utilização de diferentes geometrias de reatores;
- Testes com co-solventes que possibilitem a redução da degradação térmica;
- Avaliação da estabilidade térmica dos ésteres produzidos a partir do óleo de sementes de algodão em condições supercríticas, a fim de melhor estudar a decomposição térmica durante o processo em altas temperaturas e pressões;
- Estudar mais aprofundadamente a utilização de ácido acético a fim de reduzir a severidade das condições de processo da reação de interesterificação.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

## Referências Bibliográficas

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

ABDALA, A. C. A.; COLONELLI, T. A. S.; TRENTINI, C. P.; OLIVEIRA, J. V.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, E. A.; SILVA, C. Effect of Additives in the Reaction Medium on Noncatalytic Ester Production from Used Frying Oil with Supercritical Ethanol. *Energy Fuels*, v. 28, p. 3122-3128, 2014.

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústria de Óleo Vegetal. Biodiesel: entrega e produção, Dados de produção e entrega de biodiesel no Brasil, julho de 2017. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>>. Acesso em: 23 junho 2017.

ABRIL, P. A. S. Transesterificação enzimática de óleo de soja por lipase presente no concentrado bruto do fungo *Colletotrichum gloeosporioides*: Uma abordagem alternativa ao uso de lipases comerciais. 2012. 99f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais.

AIMARETTI, N.; MANUALE, D. I.; MAZZIERI, V. M.; VERA, C. R.; YORI, J. C. Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel. *Energy Fuel*, v.23, p. 1076-1080, 2009.

ALHASSAN, Y.; KUMAR, N.; BUGAJE, I. M.; PALI, H. S.; KATHKAR, P. Co-solvents transesterification of cottonseed oil into biodiesel: Effects of reaction conditions on quality of fatty acids methyl esters. *Energy Conversion and Management*, v. 84, p. 640–648, 2014.

ANG, G. T.; OOI, S. N.; TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Optimization and kinetic studies of sea mango (*Cerbera odollam*) oil for biodiesel production via supercritical reaction. *Energ Convers Manage*. v. 99, p. 242-251, 2015.

ANITESCU, G.; DESHPANDE, A.; TAVLARIDES, L. L. Integrated Technology for Supercritical Biodiesel Production and Power Cogeneration. *Energy & Fuels*, v.22, p. 1391–1399, 2008.

ANP - Agência Nacional De Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Produção de biocombustíveis, março 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>>. Acesso em: 25 junho 2017.

ANP - Agência Nacional De Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resultados de todos os leilões 2005-2016, maio 2017. Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acesso em: 25 julho 2017.

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and bioenergy*, v. 30, p. 1-22, 2013.

AZCAN, N.; DANISMAN, A. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. *Fuel*. v. 86, p. 2639–2644, 2007.

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

BALAT, M.; BALAT, H. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, v. 49, p. 2727–2741, 2008.

BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 496-504, 2016.

BERNARDINI, E. G. Oil seeds, oils and fats: Raw Materials. Rome: Publishing House, p. 121-128, 1982.

BRADESCO. Novas fronteiras agrícolas do algodão. Algodão, junho 2017. Disponível em: <[https://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset\\_algodao.pdf](https://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_algodao.pdf)>. Acesso em: 20 julho 2017.

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

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. *Trans ASAE*, v. 42(5), p. 1203-1210, 1999.

CAO, J. J.; WANG, F.; FAN, H.; YUN, Z. Combined Production of Biodiesel and Nontoxic Cottonseed Meal Using Two-Step Two-Phase Solvent Extraction Chem. *Eng. Technol.*, v.37, n.6, p. 1030–1036, 2014.

CARRILLO, P. O.; MEDINA, J. Q. Synthesis of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a one-step catalyst-free process in batch reactor. *J Supercrit Fluids*, v.58, p. 378-384, 2011.

Carta Maior. O Programa Nacional de Biodiesel: avanços e limites, junho de 2010. Disponível em: <<https://geografiaegeopolitica.blogspot.com.br/2010/06/o-programa-nacional-de-biodiesel.html>>. Acesso em: 2 de agosto de 2017.

CARVALHO, R. H. R. *Avaliação da eficiência de catalisadores comerciais na obtenção de biodiesel de algodão (Gossypium hisutun L.)*. 2009. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, A. Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 3, p. 1324–1332, 2011.

CAVALCANTI, E. H. S. – A Rede de Serviços SIBRATEC em Biocombustíveis. Apresentação no 1º Workshop da RBIOCOMB. Florianópolis, Julho de 2016.

CETINKAYA, M.; KARAOSMANOGLU, F. Optimization of base catalyzed transesterification reaction of used cooking oil. *Energy Fuel*, v. 18(6), p. 1888-1895, 2004.

CHEN, K. S.; LIN, Y. C.; HSU, K. H.; WANG, H. K. Improving biodiesel yields from waste cooking oil by using sodium methoxide and a microwave heating system. *Energy*, v. 38, p. 151-156, 2012.

CHENG, J.; LI, T.; PENG, N.; HUANG, R.; ZHOU, J. H; CEN, K. F. Combustion dynamics of biodiesel produced by supercritical methanol transesterification. *Fuel Process Technol.*, v. 131, p. 409-413, 2015.

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

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Prog Energ Combust.*, v.5, p. 466-487, 2005.

DEMIRBAS, A. Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 1125–1130, 2008.

DIASAKAOU, M.; LOULOUDI, A.; PAPAYANAKOS, N. Kinetics of non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel*, v. 77, p. 1927-1932, 1999.

DIZGE, N.; KESKINLER, B. Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase. *Biomass Bioenergy*, v.32, n.12, p. 1274-1278, 2008.

DONÁ, G., CARDOZO-FILHO, L., SILVA, C., CASTILHOS, F. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 605–610, 2013.

EHARA, K.; SAKA, S.; KAWAMOTO, H. Characterization of the lignin-derived products from wood as treated in supercritical water. *J. Wood Sci.*, v. 48, p. 320-325, 2002.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). *Energy*, v. 36, n.5, p. 2693-2700, 2011.



FAROBIE, O.; SASANAMI, K.; MATSUMURA, Y. A novel spiral reactor for biodiesel production in supercritical ethanol. *Appl Energ.*, v. 147, p. 20-29, 2015.

FAROBIE, O.; LEOW, Z. Y. M.; SAMANMULYA, T.; MATSUMURA, Y. In-depth study of continuous production of biodiesel using supercritical 1-butanol. *Energy Conversion and Management*, v. 132, p. 410–417, 2017.

FIGUEROA, C. R.; CARRILLO, P. O.; PANEQUE, M.; NEREO, F. J. P.; MEDINA, J. Q. High-yield production of biodiesel by non-catalytic supercritical methanol transesterification of crude castor oil (*Ricinus communis*). *Energy*, v. 107, p.165-171, 2016.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J BiosciBioeng*, v. 92(5), p. 405-416, 2001.

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

GOEMBIRA, F.; MATSUURA, K.; SAKA, S. Biodiesel production by various supercritical carboxylate esters. *Fuel*, v. 97, p. 373-378, 2012.

GOEMBIRA, F., SAKA, S. Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate q. *Bioresource Technology*, v. 131, p. 47-52, 2013.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Effect of additives to supercritical methyl acetate on biodiesel production. *Fuel Process. Technol.*, v.125, p.114-118, 2014.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Advanced supercritical Methyl acetate method for biodiesel production from *Pongamia pinnata* oil. *Renewable Energy*, v. 83, p. 1245-1249, 2015.

GOG, A.; ROMAN, M.; TOS, A. M.; PAIZS, C.; IRIMIE, F. D. Biodiesel production using enzymatic transesterification e current state and perspectives. *Renew Energy*, v. 39, n.1, p. 10-16, 2012.

GONZALEZ, S. L. *Produção contínua de biodiesel por transesterificação de óleo do fruto de macaúba (acrocomia aculeata) e óleo de fritura em metanol e etanol supercrítico*. 2012. 251f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

GONZALEZ, S. L.; SYCHOSKI, M. M.; NAVARRO-DÍAZ, H. J.; CALLEJAS, N.; SAIBENE, M.; VIEITEZ, I.; JACHMANIÁN, I.; SILVA, C.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J. V. Continuous Catalyst-Free Production of Biodiesel through Transesterification of Soybean Fried Oil in Supercritical Methanol and Ethanol. *Energy Fuels*, v. 27, n.9, p. 5253-5259, 2013.

GUERRERO, J. K. R.; RUBENS, M. F., ROSA, P. T. V. Production of biodiesel from castor oil using sub and supercritical ethanol: Effect of sodium hydroxide on the ethyl ester production. *J. of Supercritical Fluids*, v. 83, p. 124– 132, 2013.

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

HEE-YONG, S.; SEON-MUK, L.; SEONG-YOUL, B.; SEA, C.O. Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol. *J Anal Appl Pyrolysis*, v.92, p. 332-338, 2011.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. *Fuel Process Technol*, v. 90(12), p. 1502-1514, 2009.

HONGYAN, S.; KANGJUN, W.; GUOGANG, W.; DECHENG, Y. Optimization of Continuous Biodiesel Production from Xanthoceras Oil via Transesterification in Supercritical Methanol. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, v. 10, n. 3, p. 195-201, 2016.

HOUDE, A.; KADEMI, A.; LEBLANC, D. Lipases and their industrial applications. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 118, p. 155-170, 2004.

ILHAM, Z.; SAKA, S. Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method. *Bioresour Technol*, v. 100, p. 1793–1806, 2009.

ILHAM, Z.; SAKA, S. Production of biodiesel with glycerol carbonate by non-catalytic supercritical dimethyl carbonate. *LipidTechnol*, v. 23, p. 10–23, 2011.

IMAHARA, H.; MINAMI, E.; HARI, S.; SAKA, S. Thermal stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol process. In: THE 2ND JOINT INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE ENERGY AND ENVIRONMENT. Bangkok, p. 1–5, 2006.

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

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

ITURRA, A. R. Histórico do Biodiesel no Brasil. Brasília, 2003.

JEON, T.; AGBLEVOR, F. Characterization and fermentation of steam exploded cotton gin waste. *Biomass Bioenergy*, v. 21, p. 109–120, 2001.

JESUS, A. A. *Transesterificação Catalítica para Síntese de Biodiesel em condições supercríticas em modo contínuo*. 2010. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade de Tiradentes, Aracaju.

JIANBING, J.; JIANLI, W.; YONGCHAO, L.; YUNLIANG, Y.; ZHICHAO, X. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics*, v.44, p. 411–414, 2006.

JIANG, J. J.; TAN, C. S. Biodiesel production from coconut oil in supercritical methanol in the presence of Cosolvent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 43, p. 102–107, 2012.

KARMEE, S. K.; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresour. Technol*, v. 96, p. 1425–1429, 2015.

KIWJAROUN, C.; TUBTIMDEE, C.; PIUMSOMBOON, P. LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. *J Cleaner Production*, v. 17, n. 2, p. 143-153, 2009.

KOMINTARACHAT, C.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S. Continuous production of palm biofuel under supercritical ethyl acetate. *Energy Conversion and Management*, v. 93, p. 332–338, 2015.

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

LAHANE, S.; SUBRAMANIAN, K. A. Effect of different percentages of biodiesel-diesel blends on injection, spray, combustion, performance, and emission characteristics of a diesel engine. *Fuel*, v. 139, p. 537–545, 2015.

LERTSATHAPORNSUK, V.; PAIRINTRA, R.; ARYUSUK, K.; KRISNANGKURA, K. Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying oil and its performance in a 100kW Diesel generator. *Fuel Process Technol*, v. 89, p. 1330-1336, 2008.

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

LOPES, B. C.; LIMA, J. C.; SOUZA, A. T. Continued synthesis of biodiesel by transesterification not catalytic of jatropha oil in ethanol. *Colloquium exactaru*, v.4, n. 1, p. 17-26, 2012.

LOURINHO, G.; BRITO, P. Advanced biodiesel production technologies: novel developments. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 14, p. 287-316, 2015.

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

MAÇAIRA, J.; SANTANA, A.; RECASENS, F.; ANGELES, L. M. Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. *Fuel*, v. 90, p. 2280-2288, 2011.

MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Fuel Processing Technology*, v. 116, p. 241–249, 2013.

MANUALE, D. L.; TORRES, G. C.; VERA, C. R.; YORI, J. C. Study of an energy-integrated biodiesel production process using supercritical methanol and a low-cost feedstock. *Fuel Processing Technology*, v. 140, p.252–261, 2015.

MARTÍNEZ, N. G.; MARTÍNEZ, P. A.; MEDINA, J. Q.; RÍOS, A. P.; CHICA, A.; RUIZ, R. B.; ABRIL, J. C. Optimization of non-catalytic transesterification of tobacco (*Nicotiana tabacum*) seed oil using supercritical methanol to biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, v. 131, p. 99–108, 2017.

MARX, S. Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review. *Fuel Processing Technology*, v. 151, p. 139–147, 2016.

MEGA ARTIGOS. Óleo de semente de algodão. Disponível em: <<http://www.megaartigos.com.br/natureza/meio-ambiente/oleo-de-semente-de-algodao>>. Acesso em: 24 junho 2017.

MENEZES, R. S. Biodiesel no Brasil: Impulso Tecnológico. Lavras: UFLA; 2016.

MICIC, R. D.; TOMIC, M. D.; KISS, F. E.; NIKOLIC-DJORIC, E. B.; SIMIKIC, M. D. Influence of reaction conditions and type of alcohol on biodiesel yields and process economics of supercritical transesterification. *Energy Convers Manag.*, v. 86, p. 717-726, 2014.

MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel*, v. 85, n.17, p. 2479-2483, 2006.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO SOCIAL. Balanço dos 10 anos do Selo Combustível Social. Apresentado no Seminário Nacional de Avaliação do Selo Combustível Social: A inclusão social e produtiva da agricultura familiar nos 10 anos do PNPB. Brasília, 2015.

NABI, N.; RAHMAN, M.; AKHTER, S. Biodiesel from cottonseed oil and its effect on engine performance and exhaust emissions. *Applied Thermal Engineering*, v. 29, p. 2265–2270, 2009.

NARVÁEZ, P. C.; RINCÓN, S. M.; SÁNCHEZ, F. J. Kinetics of palm oil methanolysis. *JAACS*, v. 84, n. 10, p. 971–977, 2007.

NIZA, M. N.; TAN, K.T.; AHMAD, Z.; LEE, K. T. Comparison and optimization study of biodiesel synthesized from jatropha oil by supercritical methyl acetate and methanol. *Chem Papers*, v. 5, p.721–729, 2011.

NIZA, N. M.; TAN, K.T; LEE, K. T.; AHMAD Z. Influence of impurities on biodiesel production from *Jatropha curcas* L. by supercritical methyl acetate process. *J Supercrit Fluids*, v. 79, p. 73–85, 2013.

NOUREDDINI, H.; GAO, X.; PHILKANA, R. Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. *Bioresour Technol*, v. 96, n.7, p. 769-777, 2005.

Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (Method AOCS Ca 5a-40), 4 ed., edited by R.E. Walker, American Oil Chemists' Society, Champaign, 2009.

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

ONG, L. K.; KURNIAWAN, A.; SUWANDI, A.; LIN, C. X.; ZHAO, X. S.; ISMADJI, S. Transesterification of leather tanning waste to biodiesel at supercritical condition: Kinetics and thermodynamics studies. *J. Supercrit Fluid.*, v. 75, p. 11-20, 2013.

PALACIOS-NEREO, F. J.; OLIVARES-CARRILLO, P.; RÍOS, A. P.; MEDINA, J. Q. High-yield non-catalytic supercritical transesterification of soybean oil to biodiesel induced by gradual heating in a batch reactor. *J. of Supercritical Fluids*, v. 111, p. 135–142, 2016.

PANAGIOTOPOULOS, I. A.; PASIAS, S.; BAKKER, R. R.; VRIJE, T.; PAPAYANNAKOS, N.; CLAASSEN, P. A. M.; KOUKIOS, E. G. Biodiesel and biohydrogen production from cotton-seed cake in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, v. 136, p. 78–86, 2013.

PARENTE, E. J. S. *Proposta de um Óleo Diesel Alternativo*. Tese do Concurso para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da UFC, 1993. Livro de Biodiesel.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 16, N. 6B, p. 1313-1330, 2005.

RADE, L. L.; ARVELOS, S.; BARROZO, M. A. S.; ROMANIELO, L. L.; WATANABE, E. O.; HORI, C. E. Evaluation of the use of degummed soybean oil and supercritical ethanol for non-catalytic biodiesel production. *J. of Supercritical Fluids*, v. 105, p. 21-28, 2015.

RASHID, U.; ANWAR, F.; KNOTHE, G. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 1157–1163, 2009.

ROBERTO, A. E.; MIRCEA, V.; ADAM, B. M.; JAROSLAV, K. A.; COLIN, B.J. Transesterification of fish oil to produce fatty acid ethyl esters using ultrasonic energy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 84, p. 1045–52, 2007.

RODRIGUES, S.; MAZZONE, L. C. A.; SANTOS, F. F. P. CRUZ, M. G. A.; FERNANDES, F. A. N. Optimization of the production of ethyl esters by ultrasound assisted reaction of soybean oil and ethanol. *Braz J Chem Eng.*, v. 26, n. 2, p. 361-366, 2009.

ROYO, J. Planta é a segunda oleaginosa mais importante do Brasil e tem teor de óleo que pode chegar a 26%, dependendo do cultivar. Algodão contribui para 5% do biodiesel brasileiro, maio 2010. Disponível em: <[www.diadecampo.com.br](http://www.diadecampo.com.br)>. Acesso em: 15 julho 2017.

ROYON, D.; DAZ, M.; ELLENRIEDER, G.; LOCATELLI, S. Enzymatic production of biodiesel from cottonseed oil using *t*-butanol as a solvent. *Bioresource Technol.*, v.98, p. 648-653, 2007.

SAADI, A. N.; JEFFREYS, G. V. Esterification of butanol in a two-phase liquid-liquid system. *AIChE J.* v. 27, p. 754-761, 1981.

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

SAKA, S.; ISAYAMA, Y.; ILHAM, Z.; JIAYU, X. New process for catalyst-free biodiesel production using subcritical acetic acid and supercritical methanol. *Fuel*, v. 89, p. 1442–1456, 2010.

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

SAWANGKEAW, R.; TEERAVITUD, S.; BUNYAKIAT, K.; NGAMPRASERTSITH, S. Biofuel production from palm oil with supercritical alcohols: Effects of the alcohol to oil molar ratios on the biofuel chemical composition and properties. *Bioresource Technol.*, v. 102, p. 10704-10710, 2011.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. *J Braz Chem Soc*, v. 9(3), p.199-210, 2008.

SHERBINY, S. A.; REFAAT, A. A.; SHELTAWY, S. T. Production of Biodiesel using the Microwave Technique. *Journal of Advanced Research.*, v. 1, p. 309–314, 2010.

SHIRAZI, H. M.; KARIMI-SABET, J.; GHOTBI, C. Biodiesel production from *Spirulina* microalgae feedstock using direct transesterification near supercritical methanol condition. *Bioresource Technology*, v. 239, p. 378–386, 2017.



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

SILVA, C.; COLONELLI, T. A. S.; SILVA, E. A.; CABRAL, V. F.; OLIVEIRA, J. V.; CARDOZO-FILHO, L. Continuous Catalyst-Free Production of Esters from *Jatropha Curcas* L. Oil under Supercritical Ethanol. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 03, p. 727 - 735, 2014.

SILVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: current state and perspectives. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 2, 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 Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, p. 5304-5309, 2007.

SONG, W. W.; HE, K. B.; WANG, J. X.; WANG, X. T.; SHI, X. Y.; YU, C.; CHEN, W. M.; ZHENG, L. Emissions of EC, OC, and PAHs from Cottonseed Oil Biodiesel in a Heavy-Duty Diesel Engine. *Environ. Sci. Technol.*, v. 45, p. 6683–6689, 2011.

SOOTCHIEWCHARN, N.; ATTANATHO, L.; REUBROYCHAROEN, P. Biodiesel Production from Refined Palm Oil using Supercritical Ethyl Acetate in A Microreactor. *Energy Procedia*, v. 79, p. 697 – 703, 2015.

SOTO, G.; VELEZ, A.; HEGEL, P.; MABE, G.; PEREDA, S. Fatty acids recovery from vegetable oil wet sludge by supercritical alcoholysis. *J. of Supercritical Fluids*, v. 79, p. 62–66, 2013.

SZCZE, S. N. A.; ANTCZAK, M.; KUBIAK, A.; ANTCZAK, T.; BIELECKI, S. Enzymatic biodiesel synthesis e key factors affecting efficiency of the process. *Renew Energy*, v. 34, n. 5, p.1185-1194, 2009.

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

TAN, K. T.; LEE, K. T. A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: potential and challenges. *Renew Sustain Energy Rev*, v. 15, p. 2452–2466, 2011.

TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Prospects of non-catalytic supercritical methyl acetate process in biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 1905–1909, 2011.

Terceiro maior produtor de algodão, Brasil procura crescimento na produção. Sociedade Nacional de Agricultura, setembro 2015. Disponível em: <<http://sna.agr.br/terceiro-maior-produtor-de-algodao-brasil-procura-crescimento-na-producao/>>. Acesso em: 23 julho 2017.

TOMIC, M.; MICIC, R.; KISS, F.; DEDOVIC, N.; SIMIKIC, M. Economic and environmental performance of oil transesterification in supercritical methanol at different reaction conditions: Experimental study with a batch reactor. *Energy Conversion and Management*, v. 99, p. 8–19, 2015.

TUCCAR, G.; TOSUN, E.; ÖZGÜR, T.; AYDIN, K. Diesel engine emissions and performance from blends of Citrus sinensis biodiesel and diesel fuel. *Fuel*, v. 132, p. 7-11, 2014.

TURRO, N. J. Molecular structure as a blueprint for supramolecular structure chemistry in confined spaces. *PNAS*, v.2, n.31, p.10766 – 10770, 2005.

VARMA, M. N.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. *Ind Eng Chem Res.*, v. 46, n. 1, p. 1 - 6, 2007.

VELEZ, A.; SOTO, G.; HEGEL, P.; PEREDA, L. S. Continuous production of fatty acid ethyl esters from sunflower oil using supercritical ethanol. *Fuel*. V. 97, p. 703-709, 2012.

VELJKOVI, V. B.; AVRAMOVI, J. M.; OLIVERA S. STAMENKOVI, O. S. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 1193– 1209, 2012.

VIEITEZ, I.; IRIGARAY, B.; CASULLO, P.; PARDO, M. J.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. Effect of Free Fatty Acids on the Efficiency of the Supercritical Ethanolysis of Vegetable Oils from Different Origins. *Energy Fuels*, v. 26, p. 1946–1951, 2012.

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

YAN, S.; DIMAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. *Top Catal*, v. 53, n. 11, p. 721-736, 2010.

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

ZHANG, H.; DING, J.; ZHAO, Z. Microwave assisted esterification of acidified oil from waste cooking oil by CERP/PES catalytic membrane for biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 123, p. 72-77, 2012.

ZHANG, S.; ZU, Y. G.; FU, Y. J.; LUO, M.; ZHANG, D. Y. Efferth T. Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a hetero poly acid solid catalyst. *Bioresour Technol*, v. 101, n. 3, p. 931-936, 2010.

ZHOU, D.; QIAO B.; LI, G.; XUE, S.; YIN, J. Continuous production of biodiesel from microalgae by extraction coupling with transesterification under supercritical conditions. *Bioresource Technology*, v. 238, p. 609–615, 2017.

---

## ANEXO

---

## Anexo

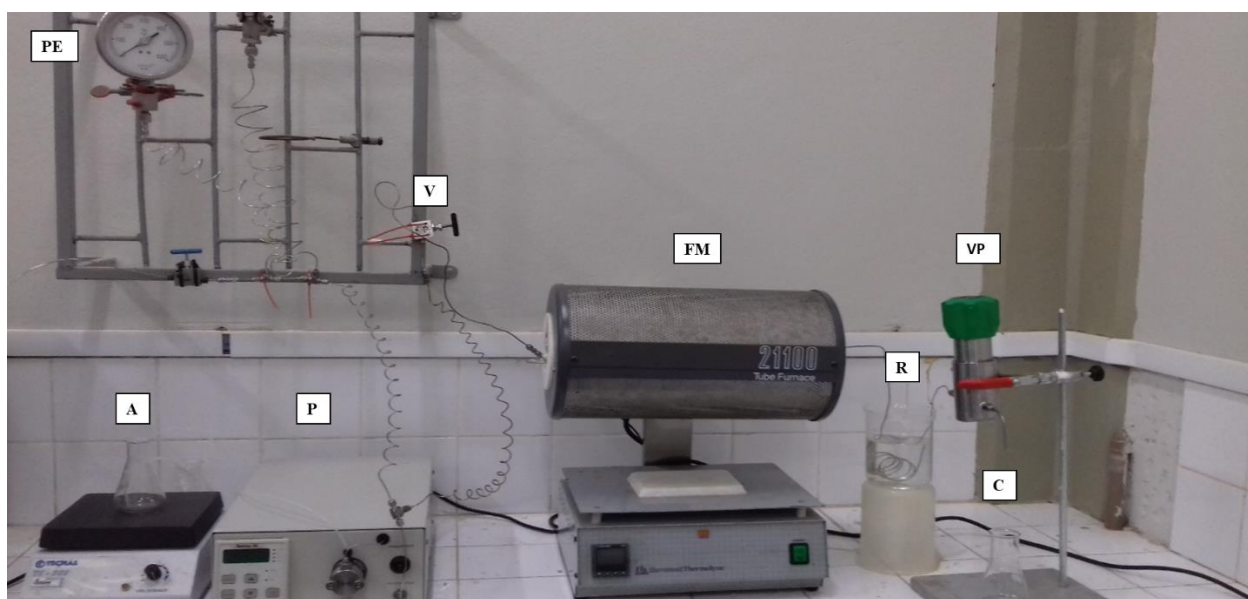


Figura A1. Aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação e interesterificação em condições supercríticas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

**A** - Agitador mecânico magnético para mistura reacional (Quimis), **P** - Bomba de alta pressão de líquidos (CLAE), **V** - Válvula de via única, **FM** – Mufla de aquecimento Furnace 21100 (Barnstead/ Thermolyne) com reator contínuo interno, **R** - Sistema de resfriamento, **PE** - Sensor de pressão, **VP** – Válvula controladora de pressão, **C** – Coleta do produto reacional.