

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Leoni Nogueira Brondani

**MODELAGEM CINÉTICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM
ESTADO SUPERCRÍTICO COM CATALISADOR HETEROGÊNEO**

Santa Maria, RS.
2018

Leoni Nogueira Brondani

**MODELAGEM CINÉTICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ESTADO
SUPERCRÍTICO COM CATALISADOR HETEROGÊNEO**

Dissertação apresentada ao Curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Fernanda de Castilhos

**Santa Maria, RS
2018**

Brondani, Leoni
Modelagem Cinética da Produção de Biodiesel em Estado
Supercrítico com Catalisador Heterogêneo / Leoni
Brondani.- 2018.
97 f.; 30 cm

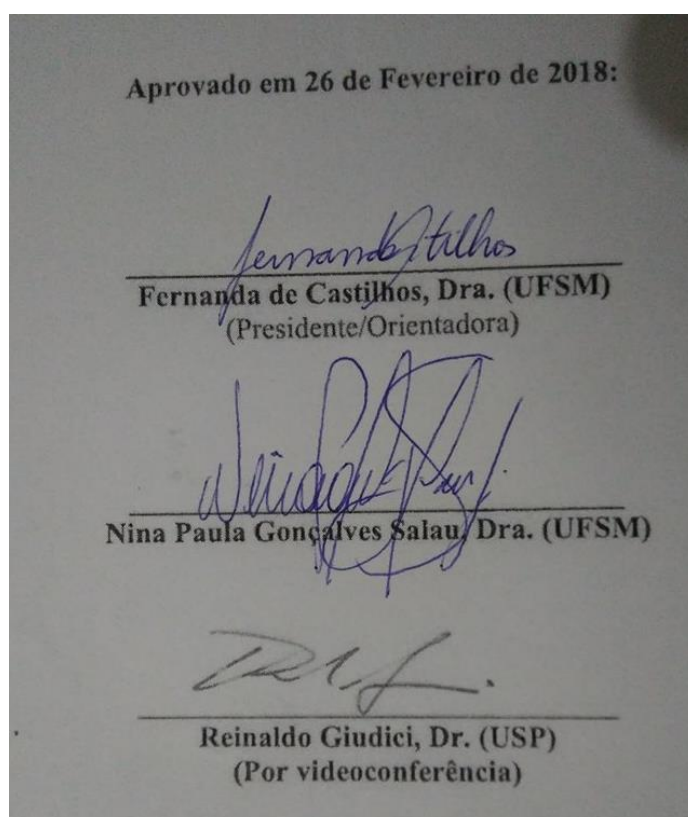
Orientadora: Fernanda de Castilhos
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2018

1. óleo de soja 2. óxido misto 3. óleo de macaúba 4.
alumina 5. metil acetato I. de Castilhos, Fernanda II.
Título.

Leoni Nogueira Brondani

**MODELAGEM CINÉTICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ESTADO
SUPERCRÍTICO COM CATALISADOR HETEROGÊNEO**

Dissertação apresentada ao Curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**



Santa Maria, RS
2018

AGRADECIMENTOS

A Deus e seu divino batalhão por toda minha caminhada de vida.

À minha família, meus pais e eternos professores da vida, Fernando e Liziane, por serem fontes invendáveis de amor, carinho e apoio; e ao meu irmão, Lionel, pela compreensão, amizade e partilha de risadas.

À minha namorada, Barbara, pelo amor, amizade e por deixar toda e qualquer situação bem mais agradável.

À minha orientadora, Prof.^a Fernanda, pela oportunidade, ensinamentos e principalmente por sempre acreditar na minha capacidade, mesmo nos momentos de maiores dúvidas sobre o futuro.

Aos meus colegas de laboratório. Ao Dian, mesmo que não saiba, atribuo e agradeço por grande parte do meu conhecimento dentro do laboratório. Ao Luiz, agradeço pelos *insights* que ajudaram a tomar as decisões mais importantes ao longo do trabalho. À Jéssica e ao Santhiago, por disporem de todo seu conhecimento e trabalho para que eu pudesse realizar esta dissertação. À Cláudia e à Ana, pela pronta disposição a ajudar e enorme amizade, que tornava mais divertido o passar das horas. À Gabriela e à Nadini, pelas divertidas conversas sobre os mais diversos assuntos.

À UFSM na representatividade do PPGEQ pela oportunidade.

À CAPES pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste mestrado.

Muito obrigado.

RESUMO

MODELAGEM CINÉTICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ESTADO SUPERCRÍTICO COM CATALISADOR HETEROGÊNEO

AUTOR: Leoni Nogueira Brondani
ORIENTADORA: Fernanda de Castilhos

O objetivo principal deste estudo foi desenvolver um modelo cinético para o sistema supercrítico com catálise heterogênea da reação de produção de biodiesel utilizando acetato de metila. As reações utilizando como matéria-prima glicerídica o óleo de soja e o óleo de macaúba tiveram modelos reacionais propostos e parâmetros cinéticos estimados. Foi desenvolvido um método de preparo de amostra e de análise através de Cromatografia Gasosa para quantificar os componentes reacionais de ambos sistemas. Um algoritmo para simulação dos modelos e otimização global dos parâmetros cinéticos foi implementado através do software MatLab®, utilizando estratégia híbrida de busca para otimização, sendo utilizado o método estocástico *Particle Swarm Optimization* (PSO) e um método heurístico para refinamento do melhor conjunto encontrado. Para resolução do sistema de EDO's, utilizou-se a rotina *ode15s*. No primeiro artigo apresentado neste trabalho, as constantes cinéticas de Arrhenius, energia de ativação (EA) e fator pré-exponencial (k_0), foram ajustadas para o modelo reacional proposto à reação de óleo de soja com acetato de metila catalisado por óxido misto de Ca-Mg-Al. Como resultados, abordaram-se a influência dos estágios pré-crítico e supercrítico total nas taxas reacionais, a relação de degradação de triacetina e triglicerídeos com o aumento de temperatura e a importância do catalisador a fim de diminuir as condições energéticas e minimizar as reações indesejadas de degradação. No segundo artigo apresentado neste trabalho, EA e k_0 para cada reação proposta à reação de óleo de macaúba com acetato de metila catalisado por γ -alumina foram estimados. Como resultados, abordaram-se a contribuição das reações de esterificação dos ácidos graxos livres e da interesterificação dos acilgliceróis para a produção de ésteres metílicos e a existência de reações paralelas entre ácido acético e os acetatos de glicerinas. Através da validação estatística, foi possível comprovar que os modelos propostos e os parâmetros estimados oferecem um bom ajuste para os dados cinéticos obtidos.

Palavras-chave: óleo de soja; óxido misto; óleo de macaúba; alumina, metil acetato.

ABSTRACT

KINETIC MODELING OF BIODIESEL PRODUCTION IN SUPERCRITICAL STATE WITH HETEROGENEOUS CATALYST

AUTHOR: Leoni Nogueira Brondani

ADVISOR: Fernanda De Castilhos

The main objective of this study was to develop a kinetic model for catalytic supercritical reaction with methyl acetate to produce fatty acid methyl esters. Reaction models and estimated kinetic parameters were proposed for soybean oil and macaw oil reactional systems. An analysis method was developed to quantify the reaction components of both systems. An algorithm for model simulation and global optimization of kinetic parameters was implemented in MatLab® software, using a hybrid method for optimization by Particle Swarm Optimization (PSO) plus *lsqnonlin* and the *ode15s* routine, for resolution of EDO's system. In first paper presented in this work, Arrhenius kinetic constants, activation energy (EA) and pre-exponential factor (k_0) were adjusted to model proposed for reaction of soybean oil with methyl acetate catalyzed by Ca-Mg-Al mixed oxide. As results, it was discussed the influence of pre-critical and supercritical stages on reaction rates, the temperature influence in degradation rates of triacetin and triglycerides and the catalyst relevance in order to decrease required energy conditions and minimize unwanted degradation reaction. In second paper presented in this work, EA and k_0 were adjusted to each reaction for reactional system of macaw oil with methyl acetate catalyzed by γ -alumina. As results, it was discussed the contribution of free fatty acids esterification and the acylglycerols interesterification to methyl esters production and the existence of parallel reactions between acetic acid and glycerol acetates. Through statistical validation, it was possible to prove that proposed models and estimated parameters offer a good fit for kinetic data obtained.

Keywords: soybean oil; mixed oxides; macaw oil; alumina; methyl acetate.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2 e 5

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país. | 19 |
| Figura 2 – Perfil das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel em 2017..... | 20 |
| Figura 3 - Etapas reversíveis da reação de transesterificação a partir de um triglicerídeo..... | 22 |
| Figura 4 – Reação de esterificação do ácido graxo com álcool..... | 24 |
| Figura 5 – Mecanismo de transesterificação em meio ácido..... | 25 |
| Figura 6 – Mecanismo de transesterificação em meio básico. | 25 |
| Figura 7 – Etapas da reação de interesterificação de triglicerídeos com acetato de metila..... | 27 |
| Figura 8 – Interesterificação como um conjunto de reações de transesterificação. | 27 |
| Figura 9 – Reação de esterificação com acetato de metila. | 28 |
| Figura 10 – Reação reacional proposto por CASAS et al. (2011a) | 34 |
| Figura 11 – Perfil experimental da fração mássica complementar para a reação com óleo de soja, razão molar 40:1(MeA:óleo), concentração de catalisador de 5% (m/m) em diferentes temperaturas..... | 78 |
| Figura 12 – Perfil experimental da fração mássica complementar para a reação com óleo de macaúba, razão molar 20:1(MeA:óleo), concentração de catalisador de 5% (m/m) em diferentes temperaturas..... | 79 |

CAPÍTULO 3

| | |
|---|----|
| Figure 1. Temperature and pressure data for experiments at 70 min. | 39 |
| Figure 2. Chromatogram of a sample from Exp. 6 at reaction time of 60 min. | 40 |
| Figure 3. Experimental (point) and theoretical (lines) fraction of components “ <i>i</i> ” versus reaction time at 40:1 molar ratio (MeA:Oil), 5wt% catalyst concentration and (a) 250 °C; (b) 300 °C; (c) 325 °C [*] Plot for model validation; (d) 350 °C..... | 46 |
| Figure 4. Experimental fraction of components “ <i>i</i> ” (point) and predict fraction (lines) with or without degradation hypothesis at 40:1 molar ratio (MeA:Oil), 5 wt% catalyst concentration and 350 °C. (a) Triacetin degradation [Eq. (7)]; (b) Triglycerides degradation [Eq. (6)]...... | 47 |

Figure 5. Experimental (point) and theoretical (lines) fraction of components “*i*” versus reaction time at 40:1 molar ratio (MeA:Oil), temperature and catalyst concentration of (a) 300 °C, 2 wt%; (b) 300 °C, 10 wt%; (c) 325 °C, 2 wt%; (d) 325 °C, 10 wt% and (e) 300 °C, 0 wt%. 49

Figure 6. Experimental (point) and theoretical (lines) fraction of components “*i*” versus reaction time at 5wt% catalyst concentration, temperature and molar ratio (MeA:Oil) of (a) 300 °C, 20:1; (b) 300 °C, 60:1; (c) 325 °C, 20:1 and (d) 325 °C, 60:1. 50

CAPÍTULO 4

Figure 1. Chromatogram of a sample from macaw oil reaction at 20:1 molar ratio (MeA:Oil), 5wt% catalyst concentration, 300 °C and reaction time of 60 min. 57

Figure 2. Experimental (point) and theoretical (lines) compounds mass fraction of esterification (left-hand column) and interesterification (right-hand column) reactions versus time at 20:1 molar ratio (MeA:Oil), 5wt% catalyst concentration and (a) 225 °C; (b) 250 °C [*] Plot for model validation; (c) 275 °C; (d) 300 °C. 64

Figure 3. Experimental (point) and theoretical (lines) compounds mass fraction of esterification (left-hand column) and interesterification (right-hand column) reactions versus time at 20:1 molar ratio (MeA:Oil), temperature and catalyst concentration of (a) 250 °C, 2 wt%; (b) 250 °C, 10 wt%; (c) 300 °C, 2 wt% and (d) 300 °C, 10 wt%. 66

Figure 4. Theoretical FAME mass fraction from esterification and interesterification reactions versus time at 20:1 molar ratio (MeA:Oil), 5wt% catalyst concentration and (a) 225 °C; (b) 275 °C. 67

Figure 5. Experimental (point) and theoretical (lines) compounds mass fraction of esterification (left-hand column) and interesterification (right-hand column) reactions versus time at 300 °C, 2wt% catalyst concentration and (MeA:Oil) of (a) 10:1; (b) 40:1. 69

Figure 6. Experimental (point) and simulated (line) TG and TA contents and TG consumed at 250 °C, 2% wt catalyst concentration and 20:1 MeA:oil molar ratio. 70

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2 e 5

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Catalisadores mais empregados para a reação de transesterificação. | 23 |
| Tabela 2 – Comparação entre reações de transesterificação utilizando diferentes tipos de catalisadores..... | 23 |
| Tabela 3 – Comparação das etapas de desenvolvimento entre os artigos 1 e 2. | 75 |

CAPÍTULO 3

| | |
|---|----|
| Table 1: Experimental conditions..... | 38 |
| Table 2: Estimated kinetic parameters for reaction model. | 45 |
| Table 3 : Mass fractions computed by the model at 180 min, 40:1 molar ratio (MeA:Oil), 5 wt% catalyst concentration. | 48 |

CAPÍTULO 4

| | |
|--|----|
| Table 1: Experimental conditions for analyzed samples. | 62 |
| Table 2: Estimated kinetic parameters for reaction model. | 63 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------|---|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| CEN | Comité Européen de Normalisation |
| DMC | Dimetil carbonato |
| FAME | <i>Fatty acid methyl esters</i> , éster metílico de ácido graxo |
| FAEE | <i>Fatty acid ethyl esters</i> , éster etílico de ácido graxo |
| FFA | Free Fatty acid = Ácido graxo livre |
| Gli | Glicerol |
| ISO | International Organization for Standardization |
| PNPB | Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel |
| PROÁLCOOL | Programa Nacional do Álcool |
| PROBIODIESEL | Programa Nacional de Biodiesel |
| PROÓLEO | Programa de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos |
| TG | Triglicerídeos |
| DG | Diglicerídeos |
| MG | Monoglicerídeos |
| MADG | Monoacetildiglicerídeos |
| MAMG | Monoacetilmonoglicerídeo |
| DAMG | Diacetilmonoglicerídeos |
| MeOH | Metanol |
| MA | Monoacetina |
| DA | Diacetina |
| TA | Triacetina |
| E.S | Experimentos reacionais com óleo de soja |
| E.M | Experimentos reacionais com óleo de macaúba |
| MeA | Acetato de metila |
| IFP | <i>Instituto Francés del Petróleo</i> , Instituto Frances de Petróleo |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 1.1. Objetivo | 15 |
| 1.1.1. <i>Objetivos específicos</i> | 15 |
| 1.2. Estrutura da dissertação | 16 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1. Energias renováveis e biocombustíveis | 17 |
| 2.2. Biodiesel | 17 |
| 2.2.1. <i>Especificações e produção brasileira</i> | 18 |
| 2.2.2. <i>Matérias-primas utilizadas</i> | 19 |
| 2.3. Rotas de produção de biodiesel | 21 |
| 2.3.1. <i>Transesterificação</i> | 21 |
| 2.3.1.1. Via catálise ácida e esterificação | 24 |
| 2.3.1.2. Via catálise alcalina | 25 |
| 2.3.1.3. O problema da coprodução de glicerina | 26 |
| 2.3.2. <i>Interesterificação</i> | 26 |
| 2.3.2.1. Via catálise homogênea | 29 |
| 2.3.2.2. Via catálise heterogênea | 30 |
| 2.4. Modelagem e estimação de parâmetros cinéticos para a produção de biodiesel..... | 31 |
| 2.4.1. <i>Reação de transesterificação</i> | 31 |
| 2.4.2. <i>Reação de esterificação</i> | 32 |
| 2.4.3. <i>Reação de interesterificação</i> | 33 |
| 3. ARTIGO 1 - KINETIC MODELING OF CATALYTIC SUPERCRITICAL INTERESTERIFICATION TO PRODUCE BIODIESEL CONSIDERING THERMAL DEGRADATION EFFECTS | 36 |
| 1. Introduction | 36 |
| 2. Material and methods | 38 |
| 2.1 <i>Materials</i> | 38 |
| 2.2 <i>Experimental</i> | 38 |
| 2.3 <i>Analytical methods and quantification</i> | 39 |
| 2.4 <i>Kinetic modelling</i> | 41 |
| 2.5 <i>Process modelling</i> | 42 |
| 2.6 <i>Parameters optimization</i> | 44 |

| | |
|--|----|
| 3. Results and discussion | 44 |
| 3.1 Kinetic parameters and model validation | 44 |
| 3.2 Temperature influence and thermal degradation | 45 |
| 3.3 Heterogeneous catalysis role | 48 |
| 4. Conclusions | 50 |
| 5. Acknowledgements | 51 |
| 6. References | 51 |
| 4. ARTIGO 2 - A NEW KINETIC MODEL FOR SIMULTANEOUS INTERESTERIFICATION AND ESTERIFICATION REACTIONS FROM METHYL ACETATE AND HIGHLY ACIDIC OIL..... | 54 |
| 1. Introduction | 54 |
| 2. Material and methods | 56 |
| 2.1 Description of the experimental system | 56 |
| 2.2 Reactional compounds quantification | 56 |
| 2.3 Reaction model and kinetics parameters estimation | 58 |
| 3. Results and discussion | 62 |
| 3.1 Reactional kinetics: comparison between esterification and interesterification..... | 62 |
| 3.2 Reactions of glycerine acetates | 69 |
| 4. Conclusions | 71 |
| 5. Acknowledgements | 71 |
| 6. References | 71 |
| 5. DISCUSSÃO CONJUNTA ENTRE OS ARTIGOS | 75 |
| 5.1. Comparação entre os sistemas reacionais utilizando óleo de soja e de macaúba..... | 76 |
| 5.1.1. Velocidade reacional: esterificação versus interesterificação | 76 |
| 5.1.2. Hipóteses reacionais: Supercrítico total e pré-supercrítico | 76 |
| 5.1.3. Quantificação da fração mássica complementar: degradação térmica ou inertes | 77 |
| 6. CONCLUSÕES | 80 |
| 6.1. Sugestões para trabalhos futuros | 81 |
| 7. BIBLIOGRAFIA | 82 |
| ANEXOS | 87 |
| ANEXO A – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES HETEROGÊNEAS E SUPERCRÍTICAS COM ÓLEO DE SOJA..... | 87 |
| ANEXO B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES HETEROGÊNEAS E SUPERCRÍTICAS COM ÓLEO DE MACAÚBA..... | 91 |

1. INTRODUÇÃO

O aumento vertiginoso da sociedade e consequente avanço tecnológico torna indispensável uma expansão energética para atender a nova demanda. Dentro do atual contexto, onde as principais matrizes energéticas são de origem fóssil, tal necessidade implica em maiores problemas políticos, econômicos e ecológicos (SAJJADI et al., 2016; ENDALEW et al., 2011; PARK et al., 2010).

Com isso, surgem inúmeras pesquisas a fim de diversificar a matriz energética, bem como melhorar e modificar rotas de produção de energia primária, como por exemplo, a de combustível líquido. Como fonte alternativa a este, surgem os biocombustíveis, os quais são obtidos a partir de fontes renováveis e são tidos como o futuro principalmente no setor de transportes (WEC, 2016; ENDALEW et al., 2010). Entre as opções disponíveis, o biodiesel se destaca devido sua similaridade ao petrodiesel, podendo ser utilizado em motores ciclo-diesel sem a necessidade de grandes modificações (DHAR et al., 2012).

A principal rota industrial de produção de biodiesel é através da transesterificação por catálise alcalina homogênea de uma fonte glicéridica, destacando-se os óleos de maior abundância produtiva (soja e milho), com um álcool de cadeia curta, preferencialmente o metanol (MEHER et al., 2006; SHARMA et al., 2008). No entanto, esse processo apresenta baixa atratividade econômica e consequente perda de competitividade frente aos combustíveis fósseis. Tal condição é obtida devido ao alto preço da matéria-prima oleosa, responsável direta por 75% do custo de produção do biodiesel (SAJJADI et al., 2016); à inerente e excessiva coprodução de glicerina, a qual, pelo seu preço irrisório de mercado, dificulta ainda mais o balanço financeiro (CASAS et al., 2011c; CELANTE et al., 2018); e ao expressivo gasto com operações unitárias para a separação de biodiesel-glicerol e de lavagem/separação do catalisador homogêneo (ZABETI et al., 2009).

Rotas tecnológicas de biodiesel sem a produção de glicerol se mostram alternativas promissoras à clássica rota de transesterificação, principalmente no âmbito econômico (MARX, 2016). A substituição do álcool por acetato de metila, composto com característica físico-química similar ao metanol, resulta na reação de interesterificação, produzindo ésteres metílicos e triacetina, subproduto de alto valor agregado e que concede propriedades aditivas ao biocombustível. Assim, a rota de interesterificação exclui a necessidade de operações envolvendo a purificação glicerol-biodiesel (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011c; GOEMBIRA; SAKA, 2014).

A utilização de matérias-primas de menor custo, que geralmente apresentam maior teor de ácidos graxos livres, oferecem certas vantagens frente aos óleos comestíveis, refinados e de maior valor comumente utilizados. No entanto, a carga ácida inviabiliza os processos alcalinos, exigindo adequações como a rota catalisada por ácidos ou o processo em duas etapas reacionais (RIBEIRO et al., 2017; ENDALEW et al., 2011).

Assim como a substituição de reagentes, o uso de catálise heterogênea confere melhorias ao processo de produção de biodiesel. Catalisadores sólidos não são consumidos ou dissolvidos durante a reação, podendo ser facilmente separados do meio, regenerados e reutilizados sem a necessidade de custosas operações unitárias de separação e de tratamento de efluentes. Devido a menor atividade do catalisador heterogêneo frente ao homogêneo, o sistema necessita de condições reacionais mais energéticas, porém tal necessidade não torna necessariamente mais custosas as operações, uma vez que geralmente há geração excedente de vapor nesse tipo de indústria (KISS et al., 2010; ZABETI et al., 2009).

Novos processos reacionais necessitam de exaustivas pesquisas a fim de alcançar a maturidade tecno-científica que o meio industrial exige. Uma das informações mais importantes para o início do *design* de aumento de escala é o modelo reacional e seus parâmetros cinéticos, os quais tem sua qualidade inerente à veracidade de hipóteses, a quantidade de variáveis independentes pesquisadas e seus intervalos de busca.

Neste contexto, este trabalho propõe a modelagem e estimação dos parâmetros cinéticos do processo de interesterificação supercrítica utilizando catalisador heterogêneo e matérias-primas com características distintas, considerando os intermediários reacionais e reações de degradação térmica em altas temperaturas.

1.1. Objetivo

Desenvolver um modelo cinético para o sistema supercrítico com catálise heterogênea da reação de produção de ésteres metílicos de ácidos graxos utilizando acetato de metila.

1.1.1. Objetivos específicos

- Estimar os parâmetros cinéticos para os seguintes sistemas:
 - a) Reação de óleo de soja com acetato de metila catalisada por oxido misto de Ca-Mg-Al (caraterística alcalina).

- b) Reação de óleo de macaúba com acetato de metila catalisada por γ -alumina (caraterística ácida).
- Desenvolver um método analítico para analisar e quantificar os componentes das reações em meio básico e ácido;
 - Desenvolver um algoritmo para simulação dos modelos e otimização dos parâmetros cinéticos;
 - Validar os modelos reacionais com condições não utilizadas na etapa de estimação de parâmetros.

1.2. Estrutura da dissertação

A presente dissertação está dividida em 7 capítulos, com os resultados apresentados em formato de artigos científicos.

O Capítulo 1 introduz o tema tratado ao longo da dissertação, bem como os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

O Capítulo 2 traz uma revisão bibliográfica sobre os principais tópicos do assunto da dissertação. Tem-se uma abordagem resumida sobre energias renováveis, focando na relevância do biodiesel, suas especificações e matérias-primas utilizadas, principais rotas de produção e seus modelos cinéticos.

O Capítulo 3 se refere ao artigo intitulado “*Kinetic modeling of catalytic supercritical interesterification to produce biodiesel considering thermal degradation effects*”. Este artigo trata do desenvolvimento da modelagem do processo supercrítico de interesterificação de óleo de soja com acetato de metila, bem como a estimação dos respectivos parâmetros cinéticos.

O Capítulo 4 se refere ao artigo intitulado “*A New Kinetic Model for Simultaneous Interesterification and Esterification reactions from Methyl Acetate and Highly Acidic Oil*”. Este artigo trata da análise e estimação dos parâmetros cinéticos do processo supercrítico de interesterificação de óleo de macaúba com acetato de metila, bem como a estimação dos respectivos parâmetros cinéticos.

O Capítulo 5 apresenta uma discussão global, a fim de relacionar os resultados obtidos em cada um dos artigos que fazem parte dessa dissertação.

No Capítulo 6 são feitas as considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

O Capítulo 7 lista as referências utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. Para os Capítulos 3 e 4, as referências utilizadas estão apresentadas ao final dos capítulos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Energias renováveis e biocombustíveis

Historicamente, devido aos rápidos avanços no domínio da tecnologia, a sociedade tornou-se completamente dependente dos combustíveis fósseis e reservas de petróleo. No entanto, a partir da crise do petróleo iniciada com a Guerra do Yom Kippur em 1973, retaliações políticas e preços abusivos evidenciaram a fragilidade estratégica e econômica dessa dependência. Com isso, pesquisas e avanços mais significativos começam a surgir nos ramos de energias alternativas e renováveis.

Entre as opções de fontes de energias alternativas, os biocombustíveis se destacam devido às suas propriedades físico-químicas que facilitam a armazenagem de energia (energia química de combustão) e o transporte (combustível líquido). Os principais avanços tecno-científicos para a produção de biocombustíveis estão concentrados em torno de combustíveis derivados de óleos vegetais com performance semelhantes ao diesel de petróleo (petrodiesel). Estas rotas tecnológicas buscam, principalmente, obter combustíveis mais estáveis à oxidação, menos viscosos e que apresentem melhores taxas de combustão do que a matéria-prima *in natura*.

Técnicas como craqueamento térmico, microemulsões e misturas entre óleo e petrodiesel são algumas rotas disponíveis para melhorar as qualidades combustíveis do óleo *in natura*. Atualmente, o método mais empregado para a produção de biocombustível, que produz o biodiesel como especificado em normas técnicas internacionais, é a rota química de transesterificação (ROBLES-MEDINA, 2009).

2.2. Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível líquido biodegradável e não tóxico, derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. Tecnicamente, de acordo com a resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº14, de 11.5.2012, em seu artigo 2º, é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos provenientes de glicerídeos.

As tentativas de uso de óleos vegetais puros como combustível se iniciaram logo após a criação do motor de ignição por compressão por Rudolf Diesel em 1893. Porém, problemas econômicos, como o baixo preço de compra do petrodiesel, e problemas técnicos, como a alta

viscosidade de óleos vegetais, impediam o avanço da tecnologia. Em 1937, George Chavanne através de sua patente propôs a redução de viscosidade de óleos através da reação de quebra de glicerídeos por alcoólise ou transesterificação. O novo combustível gerado por esse processo foi nomeado de biodiesel. Mesmo com tal avanço, somente a partir de 1989 que começaram a aparecer as primeiras indústrias de biodiesel ao redor do mundo (GUO et al., 2015).

Porém, somente após a grande crise do petróleo em 1973 e através de incentivos governamentais mundiais foi possível obter avanços tecnológicos significativos no ramo de fontes alternativas de energia. Como alternativas econômicas, os primeiros programas governamentais brasileiros criados na área de biocombustíveis foram o PRÓALCOOL, em 1975, e o PROÓLEO, em 1980.

Atualmente, o biodiesel tem sido utilizado em substituição ao diesel derivado de petróleo (KNOTHE et al., 2005) pois apresenta alto número de cetanos, alta compressibilidade, alto ponto de fulgor (PINTO et al., 2005), é compatível com motores do ciclo-diesel tradicionais e apresenta melhores qualidades nas emissões durante o processo de combustão (KNOTHE et al., 2005; LÔBO et al., 2009). Em relação ao custo de produção, o biodiesel é cerca de 1,5 vezes mais caro do que o petrodiesel, devido principalmente ao uso de óleos comestíveis com alto valor de mercado. No entanto, a busca pela diminuição do reflexo ambiental negativo inerente ao processo tradicional de produção de combustíveis deve inverter esse cenário (SAJJADI, B. et al., 2016).

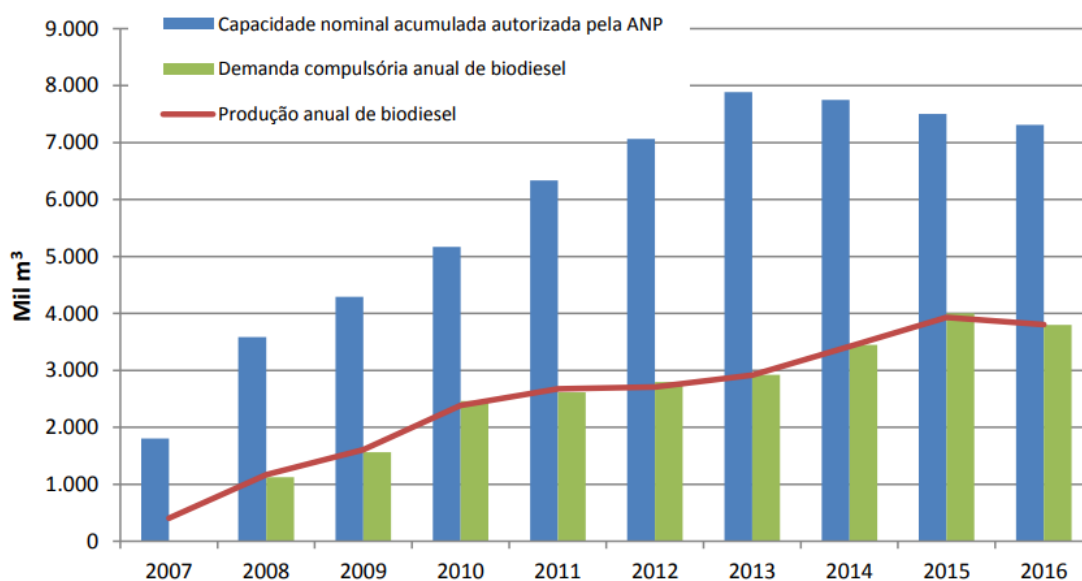
2.2.1. Especificações e produção brasileira

No Brasil, a ANP é o órgão regulador das atividades que integram as indústrias de petróleo e gás natural e de biocombustíveis, cabendo a eles fiscalização e regulamentação das especificações sobre a qualidade dos combustíveis comercializados. As especificações para o biodiesel são regidas pela Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 e pela Resolução ANP nº 51 DE 25/11/2015, mediante o emprego das normas nacionais da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e internacionais da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *International Organization for Standardization* (ISO) e *European Committee for Standardization* (CEN).

A partir de 2005, como forma de incentivo à produção de biodiesel, o governo brasileiro criou o PROBIODIESEL e o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), os quais estabelecem a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado, introduzindo oficialmente o biodiesel na matriz energética brasileira. Em

março de 2017, o percentual mínimo passou obrigatoriamente para 8%. A previsão segundo a Lei nº 13.263, de 23/03/2016, é que em março de 2018 o percentual passe para 9% e em março de 2020 para 10%. Assim, a produção de biodiesel no país vem aumentando gradativamente ao longo dos anos, como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país.



Fonte: Boletim ANP – 2017.

Atualmente, segundo a ANP, existem 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas para operação no país, correspondendo a uma capacidade total de 20.930,81 m³/dia. Há a autorização para a abertura de 3 novas plantas industriais, representando um aumento de 14,08% na capacidade de produção brasileira.

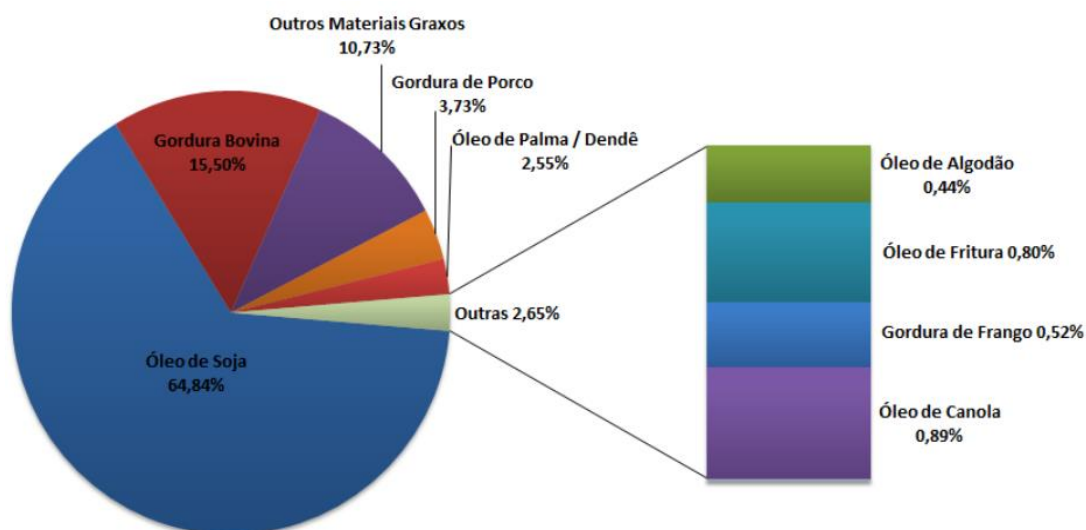
2.2.2. Matérias-primas utilizadas

O biodiesel é produzido através das mais variadas matérias-primas contendo glicerídeos, como óleos vegetais (comestíveis e não comestíveis), gorduras animais, lipídeos de algas ou qualquer graxa residuária de origem orgânica (CAMPANELLI et al., 2010; PINTO et al., 2005; SINGH e SINGH, 2010). A correta escolha de matéria-prima é primordial à saúde financeira do processo, já que a mesma compreende 75% do custo total de produção (SAJJADI, B. et al., 2016).

Os óleos vegetais são as principais matérias-primas utilizadas devido à abundância e similaridade às características físicas do biodiesel. As gorduras animais e demais fontes oleosas, geralmente, servem como complemento para a matéria-prima base vegetal.

A matriz brasileira de glicerídeos para a produção de biodiesel tem apresentado uma maior diversidade durante os últimos anos. No entanto, o óleo de soja continua sendo a principal matéria-prima para a produção de biocombustível com 64,84% da produção total, como visto na Figura 2. Isto é atribuído ao fato do Brasil ser o segundo maior produtor mundial de soja (EMBRAPA, 2017), o que facilita o fornecimento em escala industrial.

Figura 2 – Perfil das matérias-primas utilizadas para a produção brasileira de biodiesel em 2017.



Fonte: Boletim ANP – 2017.

No ponto de vista estratégico-político, maiores diversificações da matriz expandiriam a produção de biodiesel, atualmente concentrada na região centro-sul, gerando benefícios socioeconômicos em outras regiões e diminuindo a dependência econômica unilateral da soja. Com isso, diversos estudos têm sido realizados com oleaginosas nativas de diversas regiões do Brasil e do mundo resultando em mais de 400 tipos de matérias-primas que já foram identificadas como fontes para a produção de biodiesel (SHAHID, E. M.; JAMAL, 2011).

Embora atualmente não exista uma cadeia agroindustrial bem desenvolvida, o óleo proveniente do fruto da macaubeira, nativa do cerrado brasileiro, tem demonstrado grande potencial produtivo, visto que apresenta rendimentos superiores às oleaginosas comumente utilizadas, em média $4,0 \text{ ton ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de óleo de polpa. Além do mais, a palmeira de macaúba

apresenta grande resistência às rígidas condições climáticas das regiões mais áridas, baixo tempo para a frutificação e elevado tempo de vida produtivo (RIBEIRO et al., 2017).

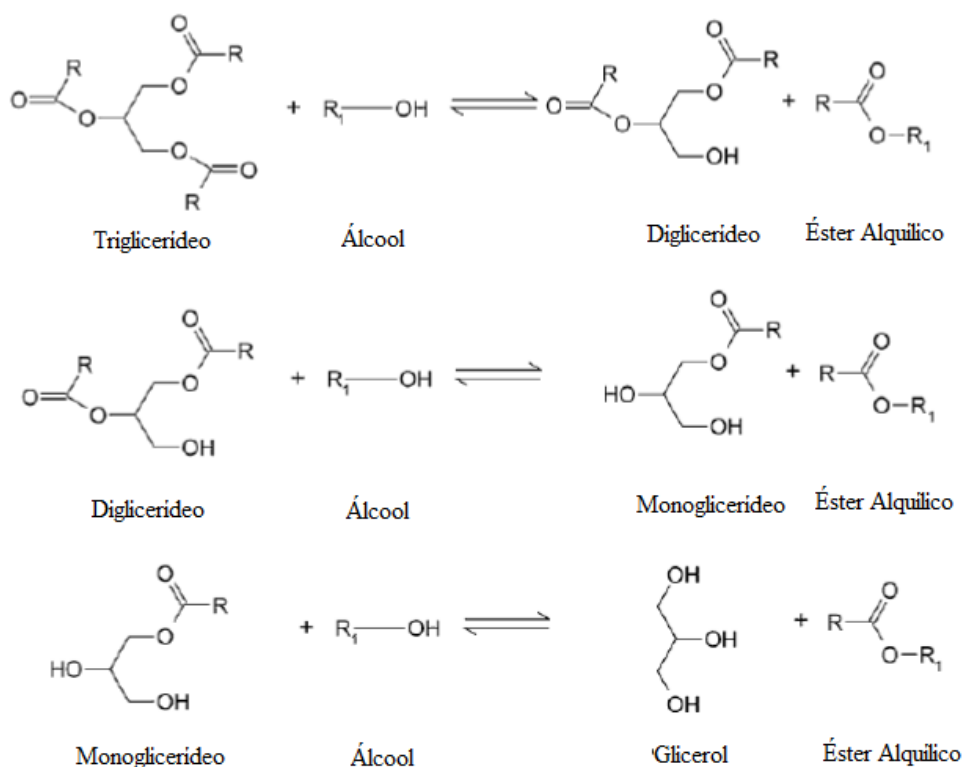
Alguns óleos alternativos à soja apresentam alto teor de ácidos graxos livres, como por exemplo o óleo de macaúba. Esta característica recorrente inviabiliza a consolidada tecnologia para a transesterificação alcalina, estimulando, assim, o estudo de novas rotas de produção (SAKA e ISAYAMA, 2009).

2.3. Rotas de produção de biodiesel

2.3.1. Transesterificação

A transesterificação ou alcoólise é uma reação em etapas reversíveis partindo de glicerídeos de ácido graxo e um álcool de cadeia curta para a produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, na presença ou não de catalisadores. A reação completa é constituída por uma sequência de três etapas, iniciando com a conversão dos triglicerídeos (TG) em diglicerídeos (DG), que são convertidos a monoglicerídeos (MG) e, posteriormente, a glicerol (Gli), Figura 3. Cada etapa reacional produz uma molécula de éster, sendo ésteres metílicos (FAME, do inglês *fatty acid methyl esters*) quando metanol for utilizado, ou ésteres etílicos (FAEE, do inglês *fatty acid ethyl esters*) quando etanol for o álcool empregado (Meher et al., 2006; Sharma et al., 2008).

Figura 3 - Etapas reversíveis da reação de transesterificação a partir de um triglicerídeo.



Fonte: Adaptado de Lourinho e Brito (2014).

Devido à alta reversibilidade do sistema, é necessário a utilização de excesso de álcool a fim de deslocar o equilíbrio químico a favor das reações diretas. Com isso, o metanol costuma ser o mais empregado em rotas indústrias, pois apresenta baixo custo e alta reatividade, necessitando de menores tempos de residência e baixas temperaturas reacionais quando comparado a outros álcoois de cadeia curta. Porém, a alta toxicidade do metanol faz com que a utilização de etanol seja uma alternativa. Como desvantagem, a presença de álcool etílico no sistema reacional promove uma maior dispersão de glicerina na fase óleo aumentando, assim, a complexidade de uma posterior separação. Tradicionalmente, utilizam-se as proporções molares em excesso de 6:1 para o metanol, e uma faixa entre 9:1 e 12:1 para o etanol (LÔBO, I. et al., 2009; MEHER, L.C. et al., 2006).

Condições como temperatura e pressões supercríticas e a adição de catalisador são comumente utilizadas a fim de acelerar a conversão a ésteres.

Na ausência de catalisador, é possível obter altas taxas reacionais para a reação de transesterificação em condições de metanol supercrítico. No entanto, as altas pressões e temperaturas do sistema exigem equipamentos específicos e propiciam reações indesejadas de decomposição do óleo, intermediários e produtos (LEE e SAKA, 2010; ZENG, D. et al., 2017).

Na presença de catalisador, tem-se utilizado diversas classes: químicos ou enzimáticos, homogêneos ou heterogêneos, ácidos ou básicos.

Os catalisadores químicos são amplamente utilizados devido aos melhores benefícios econômicos, sendo os principais apresentados na Tabela 1. Dentro das rotas enzimáticas, as lipases são as mais empregadas devido à sua maior tolerância à desnaturação em meio alcoólico (ABBASZAADEH, 2012).

Tabela 1 – Catalisadores mais empregados para a reação de transesterificação.

| | <i>Homogêneo</i> | <i>Heterogêneo</i> |
|---------------|--|--|
| <i>Ácido</i> | H ₂ SO ₄ , HCl, H ₃ PO ₄ | Resinas catiônicas, zeólitas, aluminas e seus derivados. |
| <i>Básico</i> | NaOH, KOH, NaOCH ₃ , KOCH ₃ | CaO, ZnO, hidrotalcitas e derivados. |

Fonte: Adaptado de (ABBASZAADEH, 2012)

Embora existam diferenças físicas entre os sistemas, os mecanismos reacionais para a reação de transesterificação com catalisadores heterogêneos apresentam similaridade aos mecanismos do sistema com catálise homogênea. A diferenciação se dá apenas pelas etapas de adsorção e dessorção dos componentes para produzirem os intermediários reacionais (ARANSIOLA et al., 2013). Na Tabela 2, podem ser observadas as principais diferenças em relação ao uso de reações homogêneas, heterogêneas e enzimáticas.

Tabela 2 – Comparação entre reações de transesterificação utilizando diferentes tipos de catalisadores.

| <i>Variável</i> | <i>Catálise homogênea</i> | <i>Catálise heterogênea</i> | <i>Catálise enzimática</i> |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Taxa de reação e rendimento em FAME | Rápida e altas conversões | Lenta e moderadas conversões | Lenta e altas conversões |
| Processo de purificação | Difícil | Fácil | Fácil |
| Metodologia | Uso limitado em operações contínuas | Operações contínuas possíveis | Operações contínuas possíveis |
| Presença de FFA e água | Muito sensível | Pouco sensível | Sem influência |
| Reusabilidade do catalisador | Impossível | Possível | Possível |
| Custo | Baixo | Potencialmente baixo | Relativamente alto |

Fonte: Adaptado de LOURINHO e BRITO (2014).

Industrialmente, exemplifica-se o processo heterogêneo com óxidos mistos de zinco e alumínio baseado na tecnologia *Esterfip-H* desenvolvida pela Instituto Francês de Petróleo (IFP). Este processo é conduzido sem perdas de catalisador e obtém rendimentos de biodiesel próximos a 100% e glicerol com 98% de pureza (BOURNAY et al., 2005).

2.3.1.1. Via catálise ácida e esterificação

A catalise ácida é comumente empregada em sistemas de transesterificação cuja matéria-prima apresenta elevado teor ácido, pois também potencializa a formação de ésteres a partir de ácidos graxos livres através da reação de esterificação. A Figura 4 mostra a reação global de esterificação de um ácido na presença de um álcool.

Figura 4 – Reação de esterificação do ácido graxo com álcool.

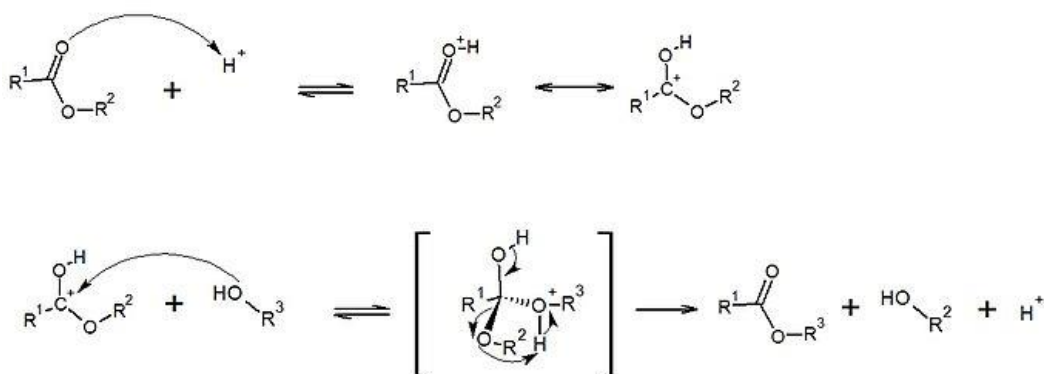


Fonte: Adaptado de KNOTHE, G. et al. (2005).

No entanto, o meio ácido proporciona taxas reacionais mais lentas do que a catálise básica, necessitando de maiores tempos de residência e maiores quantidades de excesso de álcool e catalisador (MEHER, L.C. et al., 2006).

Em meio ácido, a transesterificação é iniciada pelo ataque eletrofílico do íon hidrônio à carbonila de um acilglicerídeo, levando a formação de um carbocátion. Este recebe um ataque nucleofílico do álcool, forma um intermediário instável que se rearranja em éster, álcool e regenera o íon H^+ . Este mecanismo é ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Mecanismo de transesterificação em meio ácido.



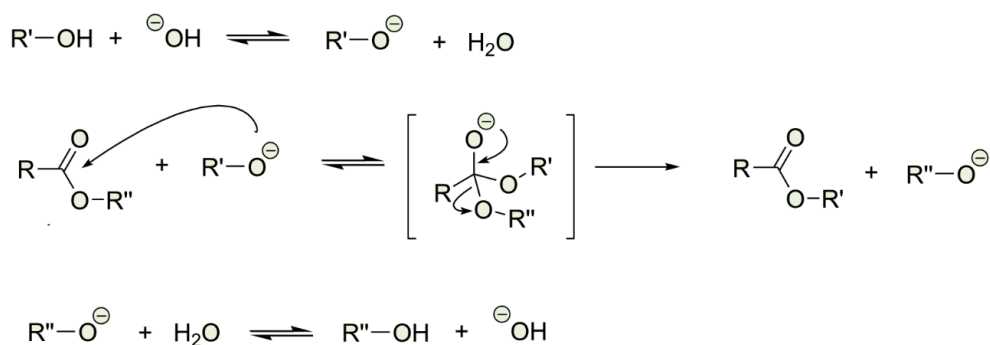
Fonte: MENEGHETTI et al. (2013).

2.3.1.2. Via catálise alcalina

A transesterificação apresenta maior velocidade reacional quando catalisada por compostos básicos. Com isso, consegue-se atingir rendimentos satisfatórios em condições moderadas de reação e em baixos tempos de residência, sendo a rota mais utilizada industrialmente.

Em meio alcalino, o íon alcóxido conduz um ataque nucleófilo à carbonila dos acilglicerídeos, formando um intermediário tetraédrico instável que se rearranja em éster e outro alcóxido, reiniciando o mecanismo reacional. A Figura 6 apresenta o mecanismo da transesterificação em meio básico.

Figura 6 – Mecanismo de transesterificação em meio básico.



Fonte: MENEGHETTI et al. (2013).

O uso de catálise básica é inviabilizado quando se utilizam matérias-primas com elevado índice de ácidos graxos livres (FFA, do inglês *Free Fat Acid*), geralmente acima de 3%. Através da reação de neutralização, há a formação de um sal (sabão) que favorece a emulsão das fases

óleo e glicerol. Esta melhor miscibilidade reduz o avanço reacional devido ao deslocamento inverso do equilíbrio e dificulta operações unitárias posteriores de purificação e separação. Ademais, quando água é um produto da neutralização, a hidrólise dos ésteres diminui o rendimento à FAME e retroalimenta a reação de saponificação com a formação de ácidos. (MENEGETTI et al., 2013; MOSER, 2009).

Porém, eficientes processos em duas etapas se apresentam como solução a sistemas que utilizam matérias primas com alto teor ácido. Inicialmente, realiza-se um pré tratamento ácido no óleo, geralmente uma esterificação. Então o catalisador é retirado por lavagem e o meio é submetido à uma transesterificação básica.

2.3.1.3. O problema da coprodução de glicerina

A crescente produção de biodiesel via transesterificação com metanol vem saturando o mercado com a produção de um coproduto, o glicerol. Este deve obrigatoriamente ser separado do biodiesel, visto que sua presença durante a combustão acarretaria em emissões de compostos tóxicos e problemas técnicos no motor. Ademais, estima-se que para cada 90 m³ de biodiesel produzidos, 10 m³ de glicerol são gerados. Com isso, sem demanda suficiente para a glicerina, forma do glicerol sem refinamento, o preço de venda deste composto apresenta sucessíveis quedas (QUISPE et al., 2013; TAN et al., 2010).

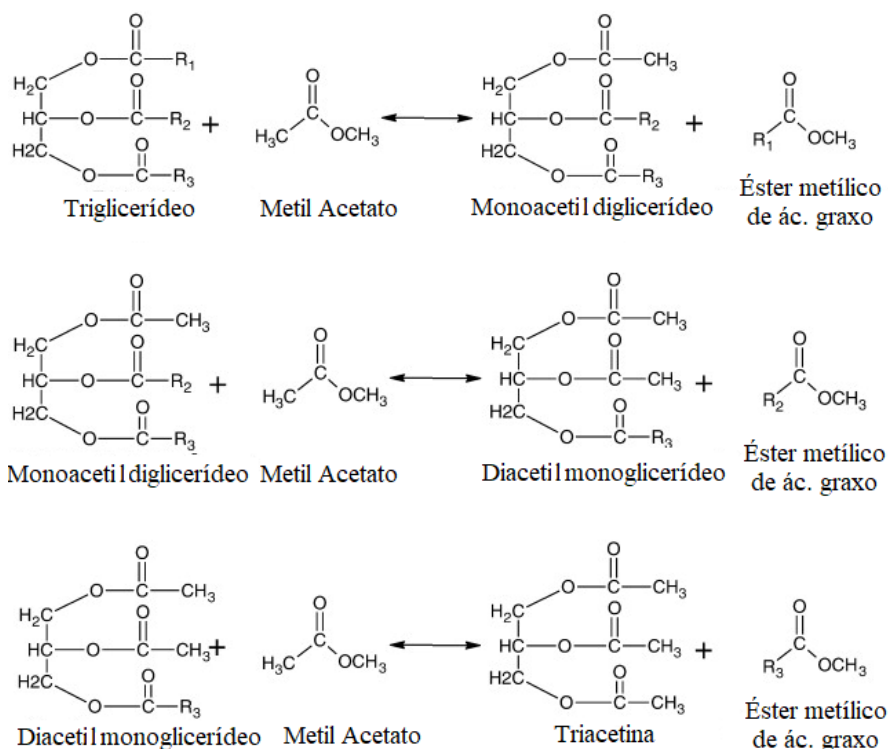
O alto custo inerente da separação glicerina-biodiesel e o baixo preço venda deste coproduto, único destino viável, fizeram com que a produção de biodiesel sem a cogeração do glicerol ganhasse visibilidade no meio acadêmico e industrial (SAKA e ISAYAMA, 2009).

2.3.2. *Interesterificação*

A substituição do álcool por ésteres carboxilados tem se destacado entre as novas rotas de produção de biodiesel sem a formação de glicerol. Um dos compostos mais estudado é o acetato de metila, que por possuir cadeia alquílica pequena apresenta maiores taxas reacionais, propriedades físico-químicas similares ao metanol e conduz a geração de triacetina. Este coproduto apresenta vantagens econômicas maiores do que o glicerol, pois é totalmente miscível em ésteres alquílicos, tem características aditivas ao combustível e sua adição mássica em 10% mantém os padrões exigidos ao biodiesel pelas normas EM 14214 e ASTM D6751 (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011a; GOEMBIRA; SAKA, 2013; MARX, 2016; SAKA; ISAYAMA, 2009).

Denomina-se interesterificação a reação entre acilglicérides e alquil acetatos. Para a produção de biodiesel, esta reação ocorre em três etapas reversíveis: os triglicérides (TG) são convertidos a monoacetildiglicérides (MADG), depois diacetilmonoglicérides (DAMG) e, por fim, em triacetil glicerol ou triacetina (TA). Cada etapa reacional produz uma molécula de éster alquílico de ácido graxo. A Figura 7 apresenta as três etapas da reação de interesterificação com acetato de metila (MeA) como reagente.

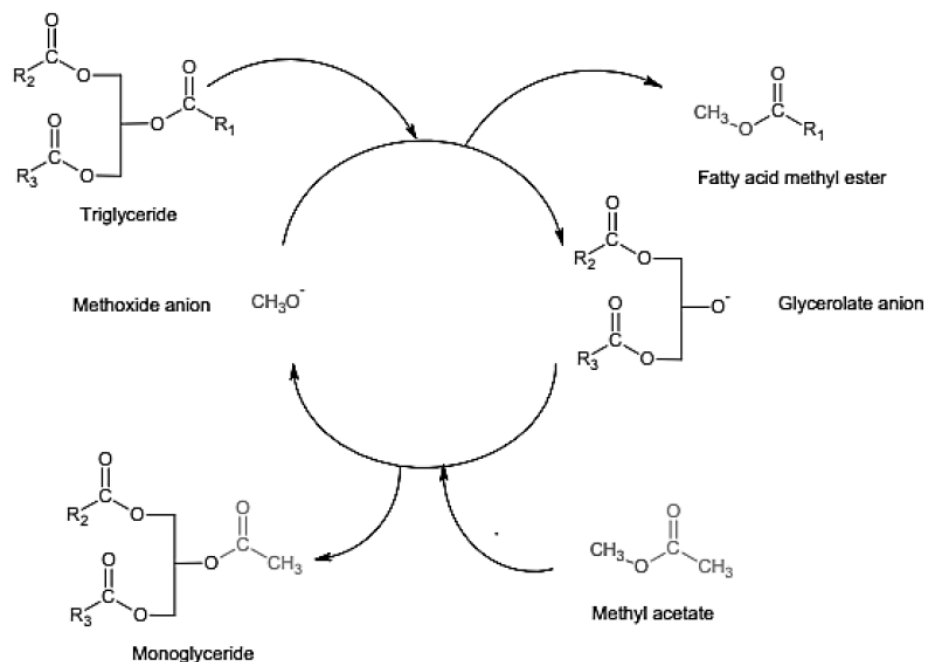
Figura 7 – Etapas da reação de interesterificação de triglicérides com acetato de metila.



Fonte: Adaptado de MADDIKERI et al. (2013).

Assim como na reação de transesterificação, os intermediários da interesterificação são miscíveis e suas etapas reacionais apresentam alta reversibilidade, exigindo excesso de acetato de metila para deslocar o equilíbrio na direção de FAME. Portanto, é possível associar a interesterificação como um conjunto de reações de transesterificação, Figura 8, onde um ânion metóxido ataca um triglicérido para produzir FAME e um ânion glicerolato, que reage com uma molécula de acetato de metila reconstituindo o ânion metóxido e formando monoacetildiglicérides. O processo se repete para a formação de diacetilmonoglicérido e para a triacetina.

Figura 8 – Interesterificação como um conjunto de reações de transesterificação.



Fonte: CASAS et al. (2013).

Na presença de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, a reação de esterificação com acetato de metila gera ésteres metílicos e ácido acético, como mostra a Figura 9. Ao contrário da esterificação com álcool, a água não é gerada no meio, o que evita reações indesejáveis de saponificação e hidrólise melhorando o rendimento de FAME (MARX, 2016). Além do mais, Campanelli e colaboradores (2010) estudaram o efeito do ácido acético no meio reacional e concluíram que este auxilia como catalisador ácido na reação de interesterificação dos acilglicerídeos.

Figura 9 – Reação de esterificação com acetato de metila.



Fonte: Adaptado de MARX (2016).

Diferentes estratégias reacionais têm sido utilizadas a fim de melhorar o rendimento à FAME, destacando-se o uso de condições supercríticas e o uso de catalisadores químicos e enzimáticos. Assim, encontram-se na literatura pesquisas sobre a influência dessas estratégias em relação aos principais parâmetros reacionais: temperatura, pressão, razão molar de óleo para

acetato de metila, características e concentração de catalisador, tempo de residência reacional e matéria-prima (MARX, 2016).

A rota catalisada por enzimas pode ocorrer sob condições moderadas de temperatura e excesso de acetato de metila, atingindo altas conversões em longos tempos de residência. Xu e colaboradores (2005) encontraram rendimentos aceitáveis para o sistema enzimático com óleo de soja em 10 horas e Usai e colaboradores (2010) obtiveram 96 horas como o melhor tempo entre seu *screening* de enzimas e óleo de oliva. Embora haja uma maior tolerância enzimática à desnaturação quando comparado à transesterificação com metanol, a interesterificação enzimática apresenta dificuldade em sua escalabilidade industrial devido à inerente lentidão reacional (MADDIKERI et al., 2013).

Em condições supercríticas e sem a presença de catalisador, a interesterificação com acetato de metila ($T_c = 234 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P_c = 4,7 \text{ MPa}$) apresenta taxas reacionais menores do que a transesterificação, exigindo, assim, o uso de condições mais severas de temperatura e pressão. Porém, tais condições podem levar a decomposição térmica dos componentes (CASAS et al., 2011b; MARX, 2016). Doná e colaboradores (2013) estudaram a interesterificação supercrítica sem catalisador do óleo de soja e do óleo de macaúba com acetato de metila, comprovando a grande influência da temperatura na degradação térmica do sistema.

Na presença de catalisador, as tendências de pesquisa se assemelham às encontrados sobre transesterificação. As duas reações apresentam similaridade em relação aos mecanismos reacionais e às restrições de basicidade/acidez frente à matéria-prima. Atualmente, dentro da literatura, há linhas de pesquisas que se destacam ao explorar as diferenças entre os sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos, a fim de otimizar condições reacionais e possibilitar a melhor viabilidade econômica ao processo.

2.3.2.1. Via catálise homogênea

A interesterificação química homogênea tende a apresentar baixos custos operacionais, atingindo boas conversões em baixos tempos de residência e sob condições reacionais mais brandas. Na literatura, a maioria das pesquisas realizadas utiliza os mesmos catalisadores básicos utilizados nas reações de transesterificação (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011a; RIBEIRO et al., 2017).

Casas e colaboradores (2011a), em seus estudos sobre interesterificação de óleo de girassol com acetato de metila na presença de metóxido de potássio, demonstraram a similaridade com o mecanismo reacional da transesterificação. Os melhores resultados,

rendimento de 76,7% de FAME em 15 minutos, foram observados para a temperatura reacional de 50 °C, utilizando razão molar acetato de metila para óleo de 50:1 e razão molar de catalisador para óleo de 0,2:1.

No entanto, a utilização de catalisadores homogêneos gera a necessidade de custosas etapas posteriores de separação e tratamento de efluentes, uma vez que produtos e catalisador estão miscíveis em fase líquida. Neste contexto, o uso de catalisadores heterogêneos se mostra como possível solução (RIBEIRO et al., 2017).

2.3.2.2. Via catálise heterogênea

O uso de catalisadores heterogêneo afere vantagens à rota de interesterificação, sua característica sólida resulta em processos posteriores de separação de biodiesel mais simplificados, reduzindo a geração de efluentes e custos operacionais. Ademais, catalisadores sólidos apresentam a possibilidade de reuso, conferindo algumas vantagens econômica, operacionais e ambientais (ENDALEW et al., 2011). Estima-se que a redução de custos operacionais alcance US\$ 59/ton em relação ao processo homogêneo. Embora o custo energético aumente, se o mesmo se mantiver abaixo de US\$ 85/ton biodiesel o processo heterogêneo apresentará lucratividade (KISS et al., 2010).

A utilização de catálise heterogênea em reações de interesterificação para a obtenção de biodiesel ainda não tem sido amplamente estudada. Porém, os rendimentos reacionais em meio ácido ou básico são semelhantes para os sistemas heterogêneo e homogêneo, sugerindo que a conversão final não depende das características do catalisador, mas sim das condições de equilíbrio (BATTISTEL et al., 2011).

Simões (2016) propôs a utilização de catalisadores heterogêneos (zeólita Y, óxidos metálicos e óxidos mistos de compostos de hidrotalcita) na reação de interesterificação com acetato de metila e óleo de soja refinado. Dentre as opções testadas, o óxido de Ca 40%-Mg-Al apresentou os melhores resultados de fração mássica de FAME, 68,55%, encontrados para temperatura de 325°C, 5% (m/m) de catalisador, razão molar MeA:óleo de 40:1. Além do mais, pode-se demonstrar que catalisador não apresenta queda expressiva na atividade catalítica por até 3 ciclos de utilização.

Ribeiro e colaboradores (2017) estudaram a reação de interesterificação do óleo de macaúba com quatro catalisadores heterogêneos (γ -alumina, zeólita HY, fosfato de nióbio e ácido nióbio). Os mais adequados foram a γ -alumina e o fosfato de nióbio. No teste de reuso, a γ -alumina foi recuperada e reutilizada sem tratamento pelo menos 5 ciclos sem perda

significativa de atividade catalítica, enquanto o fosfato de nióbio apresentou significante perda de atividade já do primeiro para o segundo ciclo. Os melhores resultados de fração mássica de FAME, 48,96%, foram encontrados para temperatura de 300°C, 2% (m/m) γ -alumina, razão molar MeA:óleo de 20:1.

2.4. Modelagem e estimação de parâmetros cinéticos para a produção de biodiesel

Modelos matemáticos que representam fenômenos físicos e/ou químicos, quando verossímeis, permitem uma melhor compreensão do sistema estudado, bem como a possibilidade de otimização das condições operacionais e a previsibilidade mediante alterações de variáveis. Ademais, decisões estratégicas podem ser tomadas com tais informações indispensáveis, de forma rápida e sem alto custo experimental, que ao exigir inúmeras paradas e repetições se torna inviável em ambiente industrial.

Em processos reacionais, a ampla compreensão da reação química, da influência de variáveis operacionais em suas etapas e taxas de velocidade são as principais ferramentas para o início do *design* do processo. Para o processo de obtenção de biodiesel, devido às suas possibilidades de rotas, pode-se dividir a modelagem cinética através de suas reações de transesterificação, esterificação e interesterificação.

2.4.1. Reação de transesterificação

Devido sua maturidade científica, a reação de transesterificação homogênea em meio básico apresenta inúmeros trabalhos na literatura. Os trabalhos pioneiros são citados a seguir. Freedman e colaboradores (1986) propuseram a reação em três etapas reversíveis e de primeira ordem em cada um dos componentes, encontrando a etapa de conversão de monoglicerídeos à glicerol como limitante do processo. As energias de ativação encontradas variam entre 33,494 J mol⁻¹ e 83,736 J mol⁻¹. Nouredini e colaboradores (1997) demonstraram que os primeiros instantes reacionais são limitados pela transferência de massa, já que as gotículas de metanol não estão totalmente dissolvidas no óleo, e a medida que há a formação dos intermediários (que apresentam características de emulsificante) a reação passa a adotar caráter reacional homogêneo.

Com intenção de propor novas estratégias para o sistema de produção de biodiesel, Kusdiana e Saka (2001), em seu pioneirismo, apresentaram o estudo cinético para a reação em batelada de transesterificação de óleo de canola com metanol supercrítico sem o uso de

catalisador para o intervalo de 200 °C à 500 °C e razão molar de acetato de metila:óleo única de 42:1. O modelo considerou o sistema como reação de primeira ordem dependente apenas da concentração de triglicerídeo, sendo as constantes de velocidade, k , ajustadas para cada condição experimental por linearização da equação diferencial obtida. Ao gerar o gráfico da constante de velocidade por temperatura, os autores demonstraram que o sistema apresenta dois estágios: pré-supercrítico e supercrítico. O primeiro abaixo de 300 °C e com menores valores para a constante de velocidade e seu coeficiente angular ao longo da temperatura; e o segundo estágio, acima de 300 °C, com valores de velocidade mais altos e apresentando maior sensibilidade com a variação de temperatura. Ao final, os pesquisadores concluem que a temperatura de 350 °C é a melhor condição para o processo estudado.

Zhang e colaboradores (2010) propuseram o modelo cinético para a reação de transesterificação do óleo de palma com dimetil carbonato (DMC) catalisado por hidróxido de potássio (KOH) sólido. Os experimentos foram realizados nas condições de 65, 70 e 75 °C, razão molar fixa de DMC para óleo de 9:1 e concentração única de catalisador de 8,5% (m/m) em relação ao óleo. Foi adotada a hipótese de sistema de primeira ordem, dependendo unicamente da concentração de triglicerídeo, e que a taxa reacional segue a relação clássica de Arrhenius, sem influência da concentração do catalisador. As constantes cinéticas, E_A e k_0 , foram obtidas através da linearização da equação de Arrhenius para os três pontos experimentais.

2.4.2. Reação de esterificação

Neste item, levantou-se os trabalhos mais recentes e com diferenciações notáveis à literatura clássica. Tesser e colaboradores (2005) apresentaram o modelo cinético para a esterificação em batelada de ácido oleico com metanol na presença de resina polimérica ácida como catalisador heterogêneo para os intervalos operacionais de 50 a 100 °C, 5 a 10 g de catalisador e razão molar metanol/ácido oleico de 8,32 a 10,69. O estudo considerou a variação de volume devido à retirada de amostra e reação pseudo-homogênea reversível de primeira ordem em cada um dos componentes. A concentração de catalisador foi considerada através de sua influência linear na equação da taxa. A constante de velocidade reacional, k , foi ajustada para cada condição experimental através da regressão não linear do sistema integrado de equações diferenciais do balanço material. A energia de ativação e o fator pré-exponencial foram obtidos através da linearização da equação de Arrhenius. O bom ajuste leva os autores a

concluírem que a transferência de massa na partícula de catalisador não limita a reação, que se mostra ocorrer preferencialmente na superfície da resina polimérica ácida.

Alessio e colaboradores (2017) propuseram o ajuste dos parâmetros cinéticos, energia de ativação e fator pré-exponencial, para a reação reversível de esterificação de ácido oleico e dimetil carbonato na presença de fosfato de nióbio como catalisador sólido. A influência da temperatura foi considerada pelo uso da equação de Arrhenius. Os experimentos ajustados compreenderam a faixa de temperatura de 180 a 250 °C e os valores ótimos de concentração de catalisador, 5% (m/m) em relação ao ácido oleico, e de razão molar ácido:DMC, 1:10. O modelo tomou como hipóteses: reação pseudo-homogênea de primeira ordem, excesso de DMC no meio, desprendimento de CO₂ formado para a fase vapor e regime batelada sem variação de volume devido à retirada amostral. O ajuste dos parâmetros foi concomitante para as todas as condições experimentais, através do método de busca híbrido (heurístico, Particle Swarm Optimization, e determinístico, método de Levenberg-Marquardt) e da minimização da função de mínimos quadrados. Os parâmetros encontrados foram validados estatisticamente através dos testes t-Student, χ^2 e Fischer.

2.4.3. Reação de interesterificação

Em relação ao uso de catálise enzimática, Xu e colaboradores (2005) apresentaram o modelo cinético para a interesterificação com acetato de metila utilizando lipases em temperatura única de 40 °C. O sistema de três reações foi considerado como reversível e de primeira ordem apenas para os componentes TG, MADG e DAMG, desconsiderando a influência da concentração de acetato de metila e FAME no meio. A influência enzimática foi representada por um modelo do tipo inibição competitiva do substrato. Para a única condição experimental, as constantes de velocidade foram ajustadas concomitantemente resolvendo o sistema de equações diferenciais através do software MATLAB[®]. Apresenta-se a etapa de conversão de triglicerídeos em monoacetildiglicerídeos como a reação limitante do sistema.

Casas e colaboradores (2011a) propuseram em seus estudos a modelagem cinética para a reação de interesterificação de óleo de girassol na presença de catalisador homogêneo, para os intervalos operacionais de 30 à 50 °C, razão molar catalisador:óleo de 0,1:1 à 0,2:1 e excesso molar de acetato de metila:óleo único de 12:1. O sistema foi aproximado por uma operação em batelada à volume constante, com retirada amostral desprezível. O modelo proposto considerou as reações reversíveis dos acilglicerídeos (TG, DG e MG) e seus intermediários com acetato de metila e adotou a hipótese de reações elementares, onde a taxa reacional depende linearmente

das concentrações dos componentes. Uma vez que o catalisador era dissolvido em pequenas quantidades de metanol, os autores consideraram as reações secundárias por transesterificação com as mesmas hipóteses cinéticas. Assim, o sistema contabilizou um total de 15 possíveis reações reversíveis, Figura 10.

Figura 10 – Reação reacional proposto por CASAS et al. (2011a) .

| | |
|--|---|
| <i>Interesterificação (reação principal)</i> | <i>Transesterificação (reação paralela)</i> |
| TG + MeA ↔ MADG + FAME | TG + MeOH ↔ DG + FAME |
| MADG + MeA ↔ DAMG + FAME | DG + MeOH ↔ MG + FAME |
| DAMG + MeA ↔ TA + FAME | MG + MeOH ↔ Gli + FAME |
| <i>Transesterificação da triacetina</i> | <i>Transesterificação de intermediários</i> |
| TA + MeOH ↔ DA + MeA | MADG + MeOH ↔ MAMG + FAME |
| DA + MeOH ↔ MA + MeA | DAMG + MeOH ↔ DA + FAME |
| MA + MeOH ↔ Gli + MeA | |
| <i>Interesterificação de acilglicerídeos</i> | <i>Interesterificação de intermediários</i> |
| DG + MeA ↔ MAMG + FAME | MAMG + MeOH ↔ MA + FAME |
| MG + MeA ↔ MA + FAME | MAMG + MeA ↔ DA + FAME |

Fonte: Adaptado de CASAS et al. (2011a).

As taxas reacionais foram propostas seguindo o modelo de Arrhenius modificado, o qual inclui o efeito da concentração do catalisador e da temperatura. Os parâmetros, energia de ativação (E_A) e fator pré-exponencial (k_0), foram estimados através do software fechado à programação, o Copasio[®], e estão disponíveis no artigo “*Corrigendum*” dos autores (CASAS et al., 2012). Além do mais, os pesquisadores concluíram que as reações com metanol são mais rápidas que as reações com acetato de metila referente e que a reação de conversão de diacetilmonoglicerídeos à triacetina é a etapa limitante da reação de interesterificação.

Para a interesterificação contínua com acetato de metila supercrítico sem o uso de catalisadores, Farobie e Matsumura (2017) propuseram a modelagem reacional para os intervalos operacionais de 300 a 400 °C, tempo de residência de 5 à 30 minutos, excesso molar de acetato de metila:óleo único de 40:1 e pressão fixa de 20 MPa. O modelo proposto considerou as reações reversíveis de triglicerídeo e seus intermediários com acetato de metila e

adotou a hipótese de reações elementares. Os parâmetros cinéticos foram ajustados para cada condição experimental e correlacionados através do método de linearização do gráfico de Arrhenius. No entanto, as reações secundárias de degradação térmica não são consideradas, mesmo com sua grande influência aparente nos gráficos apresentados. Aliado a isso, o limitado e pequeno intervalo de busca para o tempo reacional (5 – 30 min), leva os autores a concluir que as melhores condições de obtenção de FAME são encontradas para a alta temperatura de 380 °C e 10 minutos.

3. ARTIGO 1 - KINETIC MODELING OF CATALYTIC SUPERCRITICAL INTERESTERIFICATION TO PRODUCE BIODIESEL CONSIDERING THERMAL DEGRADATION EFFECTS

L. N. Brondani, S. S. Simões, D. Celante, F. Castilhos

Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, Brazil

Abstract - In this study, it has been proposed a process modelling for catalytic supercritical interesterification considering degradation effect of triacetin and triglycerides at high temperatures. Kinetic parameters of soybean oil and methyl acetate (MeA) reaction using Ca-Mg-Al mixed oxide as catalyst were estimated. Experimental data varied between 200 °C and 350 °C, catalyst concentration of 2wt%, 5wt% and 10wt% and molar ratio (MeA:Oil) of 20:1, 40:1 and 60:1. Presence of catalyst induces system to achieve optimum conversions at lower temperatures, between 300 °C and 325 °C, and to avoid higher degradation rates. Proposed kinetic and process model considering main and intermediate reactions fitted the experimental results very well.

Keywords: soybean oil; methyl acetate; mixed oxides; kinetic parameters.

1. Introduction

Biodiesel is considered a promising alternative source to petro diesel. Traditionally, industrial biodiesel production occurs via transesterification route between triglycerides and methanol in presence of alkali catalyst. However, some issues in glycerol production and waste management (CASAS, 2011) are affecting the economic side for small and medium industries (Quispe et al.,2013).

In order to solve these problems, glycerol-free routes that generate other components in order to increase process profitability are widely studied. One of the options is the interesterification reaction, which produces fatty acid methyl esters (FAME) and triacetin (TA) from triglycerides (TG) and methyl acetate (MeA). Unlike glycerol, triacetin has high solubility in biodiesel and provides significant improvements to fuel (CASAS et al., 2010).

*Corresponding author. Tel. +55 5532208448
E-mail address: fernanda.castilhos@ufsm.br (F. Castilhos)

Interesterification reaction has been studied for different oils in presence of enzymes (DU et al., 2004; OGNJANOVIC; BEZBRADICA; KNEZEVIC-JUGOVIC, 2009; USAI et al., 2010) , using homogeneous (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011b) and heterogeneous catalysts (RIBEIRO et al., 2017; SIMÕES, 2016) and under supercritical conditions (DONÁ et al., 2013; FAROBIE; MATSUMURA, 2017; GOEMBIRA; SAKA, 2013; SAKA et al., 2010; TAN; LEE; MOHAMED, 2010). Catalyst-free interesterification reaction with methyl acetate requires more severe temperature conditions, however, strong evidences of thermal degradation have been observed. Olivares and Quesada (2012) studied thermal decomposition during transesterification reaction with supercritical methanol and proposed that degradation reactions began to appear at 300 °C. Doná et al. (2013) demonstrated that above 350 °C there is a large decrease in FAME yields for soybean oil interesterification reaction with fatty acid chains decomposition. According to Laino et al. (2012), triacetin thermal degradation reactions results in volatile compounds and they are favored at high temperatures.

There are just a few studies that develop kinetic models and estimate parameters for this reaction system considering products and intermediates compounds. Casas et al. (2011b) estimated kinetic parameters for interesterification reaction considering intermediates, monoacetyl glycerides (MADG) and diacetyl monoglycerides (DAMG), for a batch system at low temperatures using potassium methoxide as homogeneous catalyst. Farobie and Matsumura (2017) studied continuous interesterification with supercritical methyl acetate without catalyst and proposed kinetic parameters adjusted for each experimental condition correlating them through the Arrhenius-type plot method. However, even at high temperatures triglyceride and triacetin degradation reactions were not considered. From our knowledge, a detailed study on reaction kinetics for FAME production with supercritical methyl acetate and heterogeneous catalyst is not available in the literature.

Therefore, the aim of this work was to propose a process modelling for supercritical interesterification with heterogeneous catalyst considering the degradation effect of TA and TG at high temperatures. Furthermore, kinetic parameters were globally estimated for reaction of soybean oil with supercritical methyl acetate using Ca-Mg-Al mixed oxide as solid catalyst. Finally, degradation hypothesis on model development were evaluated.

2. Material and methods

2.1 Materials

Commercial refined soybean oil was obtained in a local marketplace and was characterized previously by Simões (2016). Methyl acetate (Reagent Plus® 99%), heptane (99%), methyl heptadecanoate (internal standard), tricaprin (internal standard) and standard references for each compound analysis were purchased from Sigma Aldrich (Brazil). Solid catalyst, hydrotalcite Ca 40%-Mg-Al with M^{2+}/M^{3+} molar ratio equal 3, was synthesized previously by Simões (2016).

2.2 Experimental

Interesterification kinetic experiments were performed previously by Simões (2016) ranging temperature reaction between 200 °C and 350 °C, solid catalyst concentration between 2 wt% and 10 wt% (based on the oil mass), molar ratio (MeA:Oil) between 20:1 and 60:1 and with initial reaction volume of 333 mL. Experimental conditions investigated are shown in Table 1.

Table 1: Experimental conditions.

| Experiment | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| T. [°C] | 250 | 300 | 350 | 325 | 300 | 300 | 325 | 325 | 300 | 300 | 325 | 325 | 200 |
| wt% Cat. | 5 | 5 | 5 | 5 | 2 | 10 | 2 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| MeA:O | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 60 | 20 | 60 | 20 | 40 |

Reactions were carried out in a 500 mL batch reactor (PARR 4575) with temperature and stirring controllers and pressure monitoring. Initial time was set in the beginning of heating process and not when the temperature set point was reached. Temperature and pressure data reached in all experiments at are shown in Figure 1, where it can be seen that all experiments, with the exception of experiment 13, were carried out above the critical point of methyl acetate. Samples were collected in 40, 60, 70, 80, 100, 120, 150 and 180 min, centrifuged and the liquid phase was filtered in a PTFE syringe filter (0.45 μ m). Methyl acetate excess and all the volatiles components, including low boiler point components from degradation reactions, were removed by evaporation at 80 °C and 200 mbar for 30 min.

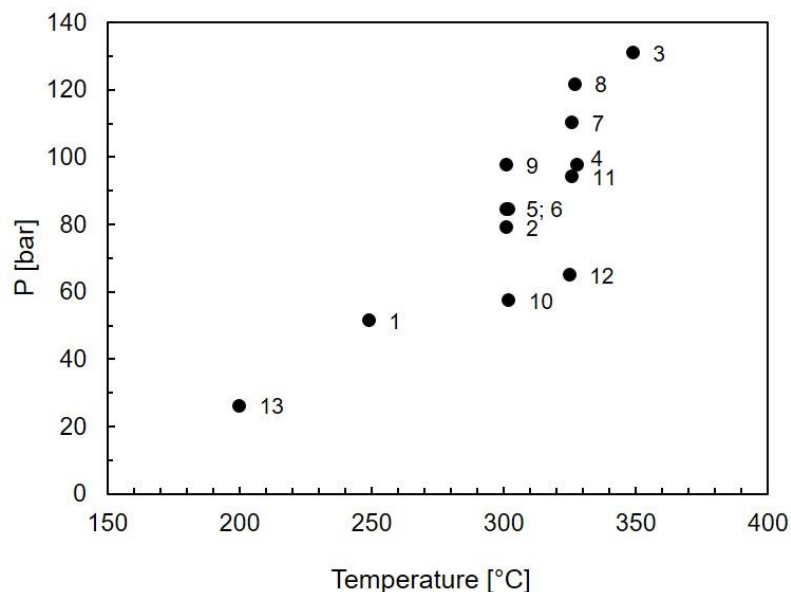


Figure 1. Temperature and pressure data for experiments at 70 min.

2.3 Analytical methods and quantification

The analytical data is based on non-volatile mass. Approximately 20 mg of sample was weighed in a 1 mL volumetric flask and completed with heptane. In the same flask was added 100 μL of a 10,000 mg L^{-1} tricaprins solution in pyridine and 500 μL of a 10,000 mg L^{-1} methyl heptadecanoate solution in pyridine. This mixture was injected (1 μL) into gas chromatograph (Shimadzu GCMS – QP2010) equipped with FID and ZB-5HT capillary column (15 m \times 0.32 mm \times 0.10 μm). The equipment was programmed for the following temperatures: 70 $^{\circ}\text{C}$ for 1 min, rate of 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ up to 190 $^{\circ}\text{C}$, rate of 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ up to 260 $^{\circ}\text{C}$ and rate of 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ up to 380 $^{\circ}\text{C}$ holding for 5 min. The temperatures of the injector and detector were set at 390 $^{\circ}\text{C}$ and 380 $^{\circ}\text{C}$, respectively. Helium was the carrier gas with constant linear velocity of 35 cm/s at 60 split ratio. Figure 1 shows an example of a chromatogram from a reaction sample.

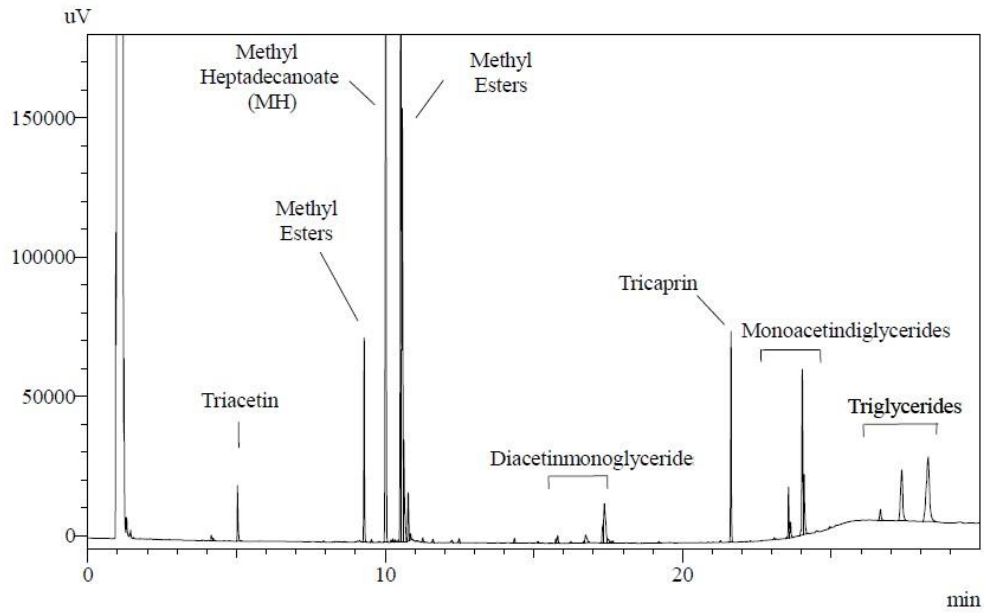


Figure 2. Chromatogram of a sample from Exp. 6 at reaction time of 60 min.

Quantification of interesterification components was done through internal standard method, as shown in Eq. (1). Relative response factors were determined for the standard-analyte sets: methyl heptadecanoate to FAME and TA; tricaprin to TG, DG (dyglycerides) and MG (monoglycerides). According to Casas et al. (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011a), the response factors of DG and MG were very similar to those of MADG and DAMG, respectively. Heavier components from TG degradation, $(TG)d$, especially polymers from unsaturated triglycerides, do not volatilize at injector temperature and are not eluted to column, then their quantification was performed through Eq. (2).

$$x_i = \frac{A_i \cdot m_{IS}}{A_{IS} \cdot m_{Sample}} \cdot \frac{1}{RRF_{i/IS}} \quad (1)$$

$$x_{(TG)d} = 1 - \sum_i x_i \quad (2)$$

where x_i is the non-volatile mass fraction [g “ i ”/ g “ $sample$ ”], “ i ” is {TA, FAME, DAMG, MADG, TG}, “ IS ” is the reference internal standard of “ i ”, A is the chromatogram area [unA], m is the mass in volumetric flask [mg] and $RRF_{i/IS}$ is the relative response factor for “ i/IS ”.

2.4 Kinetic modelling

Kinetic model for reaction medium was developed according to the following assumptions:

(a) Reversible interesterification reaction of triglycerides with methyl acetate through the following three sequential reactions.



(b) Irreversible degradation of triglycerides and triacetin above 290 °C.



(c) FAME degradation reactions were disregarded because their influence is more evident above 350 °C (DONÁ et al., 2013).

(d) Methyl acetate excess was high concentration enough for not influencing the rate-determining step. Thus, reactions rates (Eq. (3) - (7)) in [mol L min⁻¹] are:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 \cdot C_{TG} - k'_2 \cdot C_{MADG} \cdot C_{FAME} \\ r_2 &= k_3 \cdot C_{MADG} - k'_4 \cdot C_{DAMG} \cdot C_{FAME} \\ r_3 &= k_5 \cdot C_{DAMG} - k'_6 \cdot C_{TA} \cdot C_{FAME} \\ r_4 &= k_7 \cdot C_{TG} \\ r_5 &= k_8 \cdot C_{TA} \end{aligned} \quad (8)$$

where C_i is the molar concentration [mol L⁻¹] of “ i ”, k [min⁻¹] and k' [L mol⁻¹ min⁻¹] are the kinetic constants.

The rates of each component [mol L⁻¹ min⁻¹] are:

$$\begin{aligned}
r_{TG} &= -r_1 - 2r_4 \\
r_{MADG} &= r_1 - r_2 \\
r_{DAMG} &= r_2 - r_3 \\
r_{FAME} &= r_1 + r_2 + r_3 \\
r_{TA} &= r_3 - r_5 \\
r_{(TG)d} &= r_4 \\
r_{(TA)d} &= r_5
\end{aligned} \tag{9}$$

(e) Chemical reaction is the rate-controlling step and has a linear trend dependence on catalyst concentration. Therefore, effects of the temperature and catalyst concentration were described by Arrhenius-type function (AGARWAL; BRISK, 1985):

$$k_j = C_{cat} \cdot \exp \left[\ln(k_j^{T_{ref}}) - \frac{EA_j}{RT_{ref}} \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \tag{10}$$

$$\ln(k_j^{T_{ref}}) = \ln(k0_j) - \frac{EA_j}{RT_{ref}} \tag{11}$$

where EA_j is the activation energy [J mol^{-1}], $k_j^{T_{ref}}$ is the specific reaction rate at the reference temperature T_{ref} , R is the ideal gas constant [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$], T is the absolute temperature [K], C_{cat} is the catalyst mass concentration [g L^{-1}] and $k0_j$ is the pre-exponential factor ($[\text{L min}^{-1} \text{gCat}^{-1}]$ for k or $[\text{L}^2 \text{min}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{gCat}^{-1}]$ for k').

(f) Diglycerides and free fatty acids are at minimum concentrations in soybean oil and do not significantly influence reaction rates. Thus, it was adopted $x_{TG} = 1.00$ for initial oil mass fraction.

2.5 Process modelling

Process and batch reactor model was developed according to the following assumptions:

(a) The reaction system presents distinct characteristics that directly influence reaction rates. Kusdiana and Saka (2001) demonstrated for methanol transesterification reaction that for temperatures between 240 and 300 °C there is a great variation in reaction rates indicating abrupt changes in the system. Therefore, it was proposed to divide reaction system in two stages namely as:

Pre-critical stage: below temperature 290 °C, there is coexistence of a supercritical or gaseous MeA phase and a liquid phase composed of interesterification compounds and methyl acetate. Reaction occurred only in liquid phase, which is littler than reactor size, and reaction volume was not considered constant due to sampling effects. System consists of reactions Eq. (3) - (5) in this step.

Supercritical stage: above temperature 290°C, supercritical MeA solubilizes all components in a single phase with volume equal to nominal size of reactor. Sampling does not affect the reaction volume, that is, it was constant. Reaction system consist of Eq. (3) - (7) in this step.

(b) Batch reactor model for two stages was defined by 7 differential equations, Eq. (12).

$$\frac{dC_i}{dt} = r_i \quad i = \text{TA, FAME, DAMG, MADG, TG, (TA)d, (TG)d} \quad (12)$$

(c) Non-volatile mass throughout the reaction between sampling was described by following mass balance:

$$M' = M'_{in} + (C_{FAME} \cdot V - n_{FAME}^{in}) \cdot \bar{M}_{MeA} - (C_{(TA)d} \cdot V - n_{(TA)d}^{in}) \cdot \bar{M}_{TA} \quad (13)$$

where M'_{in} , is the initial non-volatile mass [g], n_i^{in} is the initial mols of “i”, V is the reactional volume [L] and \bar{M}_i is the molar mass of “i” [g mol⁻¹]. The second term represents the mass increase due to MeA consumption, Eq. (3) - (5), and third term represents the mass decrease due to TA degradation, Eq.(7).

(d) At sampling times, the variables were calculated and updated by following relations:

$$W = W^{out} - (W^{out}/V) \cdot V_s \quad (14)$$

$$n_i = n_i^{out} - V_s \cdot C_i^{out} \quad (15)$$

$$V = V^{out} - V_s \quad (16)$$

$$x_i^{Mod} = (C_i^{out} \cdot V \cdot \bar{M}_i) / M'^{out} \quad (17)$$

$$M' = M'^{out} - V_s \cdot \sum_i \bar{M}_i \cdot C_i^{out} \quad (18)$$

where Y^{out} is the reactional variable Y at time sampling, the W is the catalyst mass [g], x_i^{Mod} is the calculated non-volatile mass fraction [g “ i ”/ g “ $sample$ ”] and V_s is the sample volume.

(e) Temperature profile was linearly adjusted with data monitored and registered sequentially every 5 minutes.

(f) Agitation used was sufficient for catalyst dispersion in solution and does not form reaction dead zone.

2.6 Parameters optimization

A set of 8 Arrhenius parameters ($\ln(k_j^{T_{ref}})$ and EA_j) for supercritical stage with $T_{ref} = 270\text{ }^\circ\text{C}$ and another set of 6 parameters for pre-critical stage with $T_{ref} = 320\text{ }^\circ\text{C}$ were concomitantly estimated by minimizing the least squares objective function, Eq. (19). The used optimization algorithm was composed by stochastic Particle Swarm Optimization (PSO) (SCHWAAB et al., 2008) and thus the solution was refined using a MatLab® built-in routine *lsqnonlin* with trust-region-reflective algorithm option. ODE system was solved with MatLab® built-in routine *ode15s*. Search limits used for EA were between 10 and 150 kJ mol⁻¹, and for $\ln(k_j^{T_{ref}})$ were between -10 and +15.

$$F_{OBJ} = \sum_N^{N.Exp} \sum_i (x_i - x_i^{Mod})^2 \quad (19)$$

Data from experimental conditions shown in Table 1 were used to estimate kinetic parameters. However, Exp. 4 data was reserved to validate the model and Exp. 13 data was neglected for not reacting under such conditions.

3. Results and discussion

3.1 Kinetic parameters and model validation

Estimated parameters are shown in Table 2 for all reactions in pre-critical and supercritical stages. The values of activation energies were compared to results previously

published in literature (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2012; FAROBIE; MATSUMURA, 2017) and presented similarity. Moreover, EA values of forward reactions found are greater than their respective inverse ones, indicating an endothermic character of reactions.

Table 2: Estimated kinetic parameters for reaction model.

| Reaction | | Pre-critical stage | | Supercritical stage | |
|--------------------------|--------|---------------------------------|---|---------------------------------|---|
| | | EA [kJ mol ⁻¹] | $\ln(k_j^{T_{ref}})$ $T_{ref} = 270\text{ }^\circ\text{C}$ | EA [kJ mol ⁻¹] | $\ln(k_j^{T_{ref}})$ $T_{ref} = 320\text{ }^\circ\text{C}$ |
| TG + MeA ↔ MADG + FAME | k_1 | 71.788 | 4.359 | 84.669 | 6.728 |
| | k'_2 | 61.524 | 5.319 | 84.640 | 6.828 |
| MADG + MeA ↔ DAMG + FAME | k_3 | 60.717 | 4.592 | 95.675 | 6.259 |
| | k'_4 | 41.849 | 7.055 | 64.300 | 6.862 |
| DAMG + MeA ↔ TA + FAME | k_5 | 62.387 | 3.481 | 45.693 | 6.911 |
| | k'_6 | 44.014 | -0.176 | 15.051 | 7.702 |
| 2 TG → (TG) degraded | k_7 | - | - | 142.022 | 4.981 |
| TA → (TA) degraded | k_8 | - | - | 26.299 | 4.690 |

In order to validate the model for interesterification of vegetable oil with methyl acetate in supercritical condition with solid catalyst, the Exp. 4 data was not used in parameters optimization. Predicted data of Exp. 4 conditions was simulated, Figure 3(c), and the coefficient of determination, R^2 , was calculated for each component {TA, FAME, DAMG, MADG, TG, (TG)d} resulting respectively in {0.6647, 0.8162, 0.7656, 0.6850, 0.7740, 0.9014}, which indicated the good fitting of model.

3.2 Temperature influence and thermal degradation

Figure 3 depicts experimental and calculated mass fractions in different temperatures. In pre-critical stage, low energy conditions of system results in lower conversion rates than in supercritical stage. For long periods at pre-critical stage, intermediates do not react fully and reach their equilibrium stage, as shown at temperature of 250 °C in Figure 3 (a). In addition, due to non-supercritical temperatures, degradation reactions are not observed. This behavior, well described by the model developed in the present work, was also demonstrated by Kusdiana and Saka (KUSDIANA; SAKA, 2001) in transterification reaction with supercritical methanol and without catalyst.

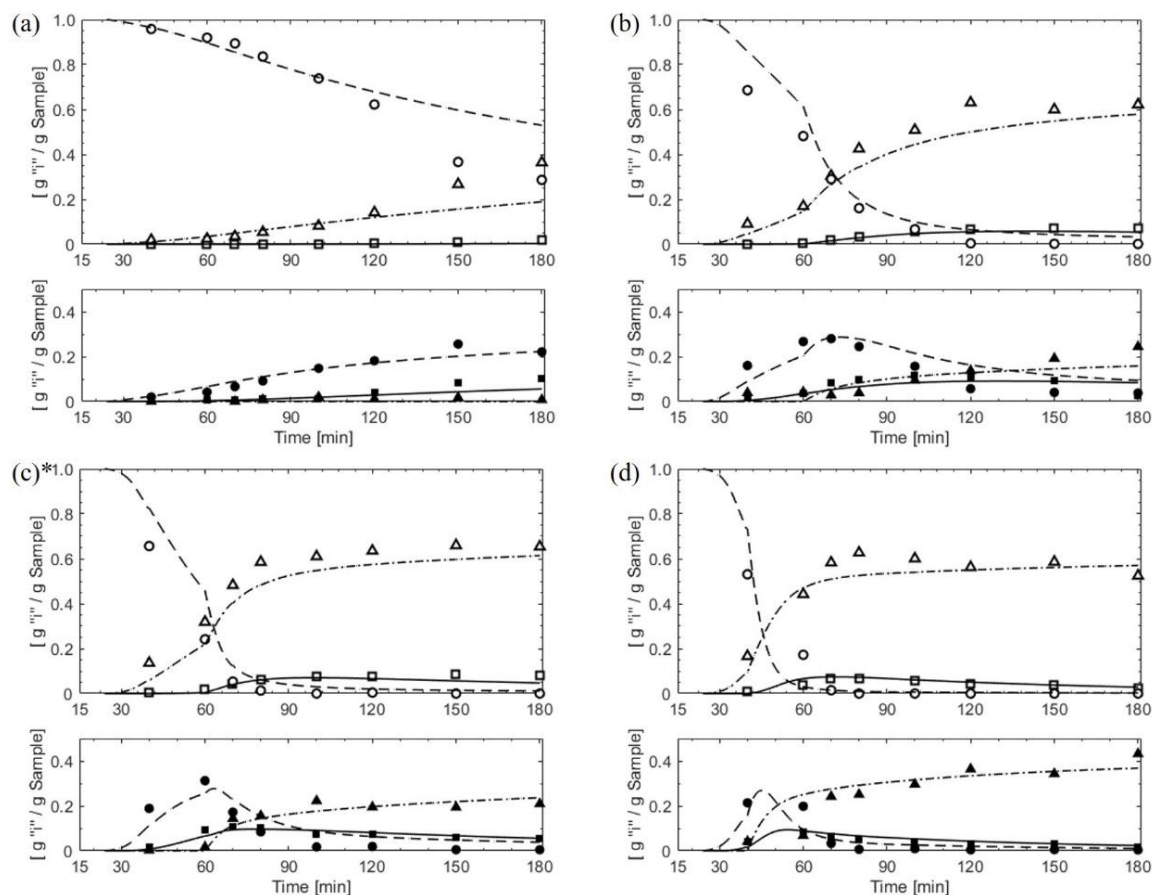


Figure 3. Experimental (point) and theoretical (lines) fraction of components “*i*” versus reaction time at 40:1 molar ratio (MeA:Oil), 5wt% catalyst concentration and (a) 250 °C; (b) 300 °C; (c) 325 °C [*] Plot for model validation; (d) 350 °C. Where “*i*” (point, line): TG (○, --), FAME (Δ, - · -), TA (□, -), MADG (●, - · -), DAMG (■, -) and (TG)*d* (▲, - · -).

The supercritical stage is reached faster according to set temperature. This can be seen in Figure 3 (b), (c) and (d) in 60, 60 and 45 minutes, respectively. In supercritical stage, there is an increase in rates and in intermediates consumption in their direct reactions, as evidenced in the comparison of Figure 3(b), (c) and (d). At higher temperatures, the reactants are consumed faster, however, the formation of main products is decreased due to degradation reactions, as can be verified through degraded triglycerides and triacetin profiles. The reactional system proposed and temperature influence hypothesis were efficient in describing changes in compounds kinetic profiles due to thermal effects, as shown by similarity between theoretical and experimental values in Figure 3.

Figure 4 (a) and (b) show the effect of TA and TG degradation hypotheses on model fitting, respectively. Regarding TA degradation, it is noticeable the difference on model fitting

considering degradation hypothesis. A similar result can be verified in Figure 4 (b) in relation to TG degradation, since a prominent decay in experimental profile only could be well described by the model with degradation hypothesis and not by the no degradation model. Therefore, it can be pointed out that hypotheses of TG and TA degradation were relevant to assure model fitting, since without these hypotheses there is a residual error much higher than the proposed model. This indicates that without Eqs. (6) and (7), the model would not describe the experimental behavior of compounds mass fractions, since mass conservation law would not be obeyed.

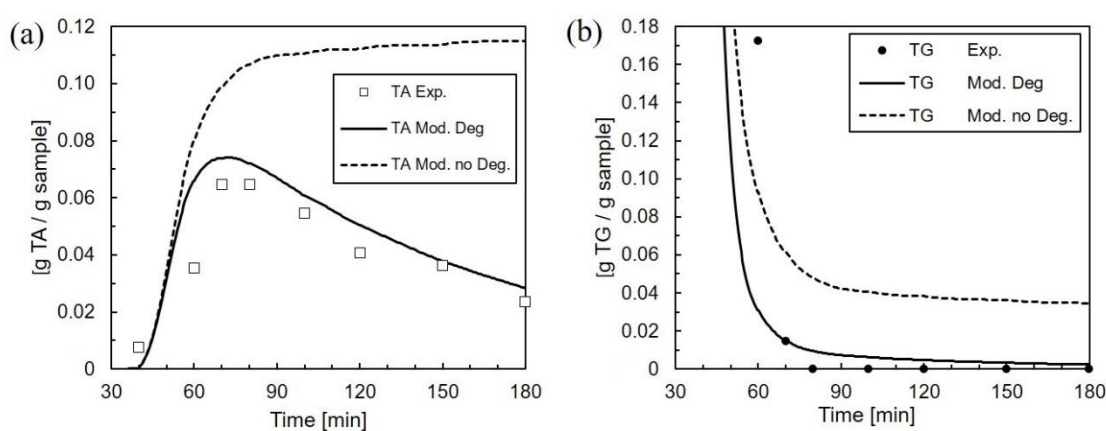


Figure 4. Experimental fraction of components “*i*” (point) and predict fraction (lines) with or without degradation hypothesis at 40:1 molar ratio (MeA:Oil), 5 wt% catalyst concentration and 350 °C. **(a)** Triacetin degradation [Eq. (7)]; **(b)** Triglycerides degradation [Eq. (6)].

Table 3 presents compounds mass fractions calculated by the fitted model in several temperatures. From theoretical values mass fractions, shown in Table 3, it is observed that the optimal set of conditions (high FAME mass fraction, low intermediate mass fractions and low (TG)d mass fractions) are between 300 °C and 325 °C. Many authors (DONÁ et al., 2013; FAROBIE; MATSUMURA, 2017; GOEMBIRA; SAKA, 2013) suggest that optimum temperature for soybean interesterification reaction is around 350 °C, however, in these reports, it was only evaluated FAME concentration and degradation of other compounds was not considered. In the present work, degradation effects were considered and the use of catalyst increases reaction rates, allowing the process to be carried out under milder conditions minimizing thermal degradation of compounds.

Table 3 : Mass fractions computed by the model at 180 min, 40:1 molar ratio (MeA:Oil), 5 wt% catalyst concentration.

| Temperature[°C] | Compounds Mass Fraction [%] | | | | | |
|-----------------|-----------------------------|-------|------|-------|-------|--------|
| | TA | FAME | DAMG | MADG | TG | (TG)d. |
| 250 | 0.33 | 18.88 | 5.58 | 22.28 | 52.95 | 0.00 |
| 300 | 5.41 | 57.88 | 8.36 | 9.38 | 3.29 | 15.83 |
| 325 | 4.70 | 61.36 | 5.53 | 3.84 | 1.14 | 23.62 |
| 350 | 2.84 | 57.00 | 2.31 | 1.04 | 0.23 | 36.79 |

3.3 Heterogeneous catalysis role

From Figure 5, it can be noted that presence of catalyst is indispensable for soybean oil interesterification reaction under experimental conditions studied in this work. The absence of catalyst results in very low conversions and its increase presents higher reaction rates, as evidenced at Figure 5 (e). Catalyst influence hypothesis provided that model described fairly well the kinetic profiles from different catalyst concentrations. During pre-critical stage, represented by first 60 minutes in Figures 5 (a), (b), (c) and (d), the catalyst concentration increase provides higher reaction rates. However, this direct relation is decreased during supercritical stage and has already been reported (DONÁ et al., 2013; GOMES et al., 2011).

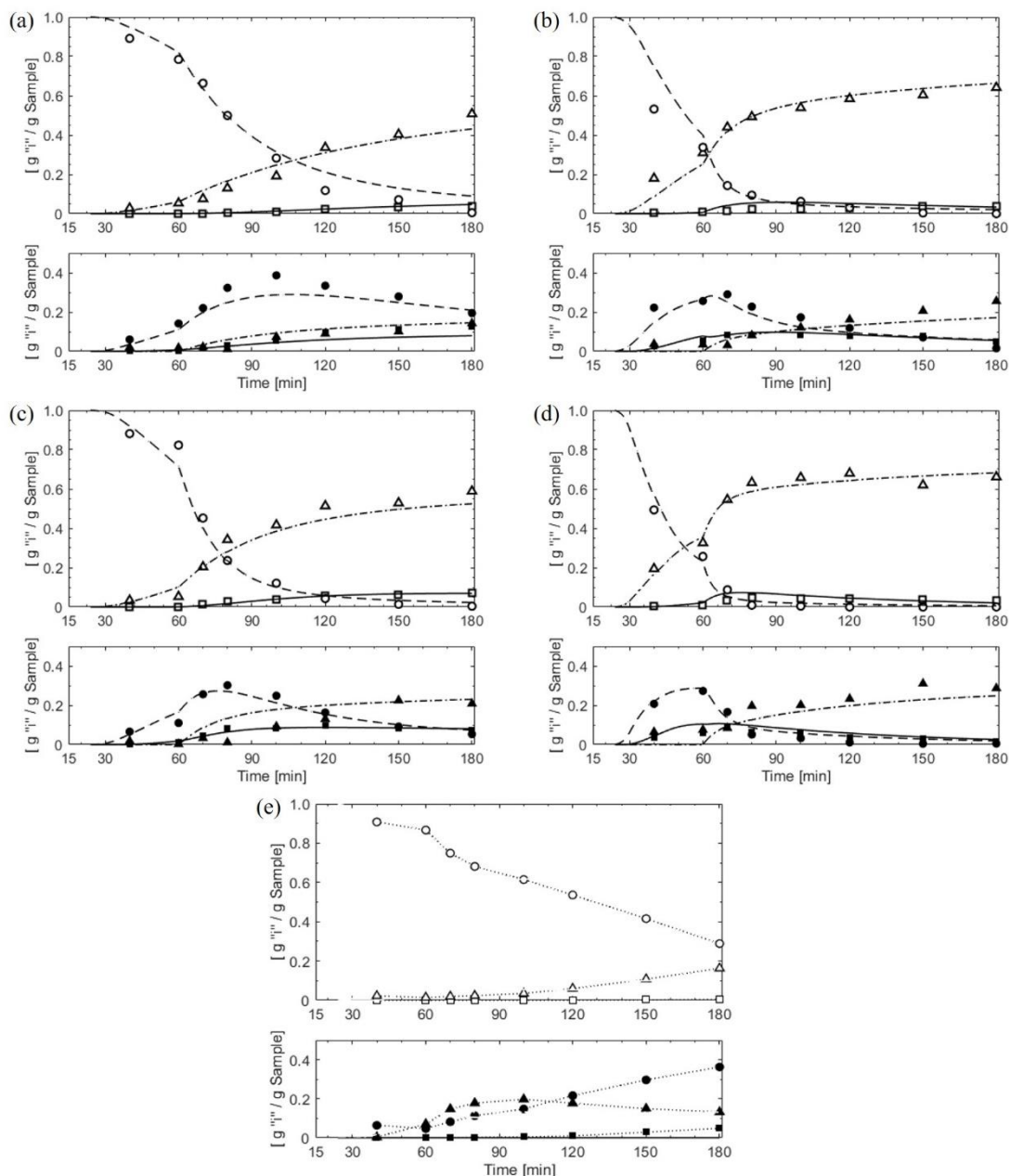


Figure 5. Experimental (point) and theoretical (lines) fraction of components “*i*” versus reaction time at 40:1 molar ratio (MeA:Oil), temperature and catalyst concentration of (a) 300 °C, 2 wt%; (b) 300 °C, 10 wt%; (c) 325 °C, 2 wt%; (d) 325 °C, 10 wt% and (e) 300 °C, 0 wt% [data were linked for better visualization]. Where “*i*” (point, line): TG (○, — —), FAME (Δ, - · -), TA (□, -), MADG (●, — —), DAMG (■, -) and (TG)*d* (▲, - · -).

From Figure 6, it can be observed that MeA:oil molar ratio influence through reagent volumes initially charged in reactor was fairly well described by the model. The similarity between kinetic profiles for 20:1 and 60:1 MeA:oil molar ratio at 300 °C, Figures 6 (a) and (b), and at 325 °C, Figures 6 (c) and (d), confirmed that there was sufficient MeA excess so as not to influence reaction rates. Goembira and Saka (2013) demonstrated, for the free-catalyst

interesterification reaction of soybean oil, that there is no influence of methyl acetate concentration on FAME yields for excess above 42:1 MeA:oil molar ratio. Since in the present work the minimum molar ratio was 20, it can be state that the use of catalyst resulted in a decrease in amount of excess MeA required compared to non-catalyst supercritical conditions. This is an important result from the technologic point of view, since the catalyst use contributes to perform this process in milder conditions of temperature and with less methyl acetate excess.

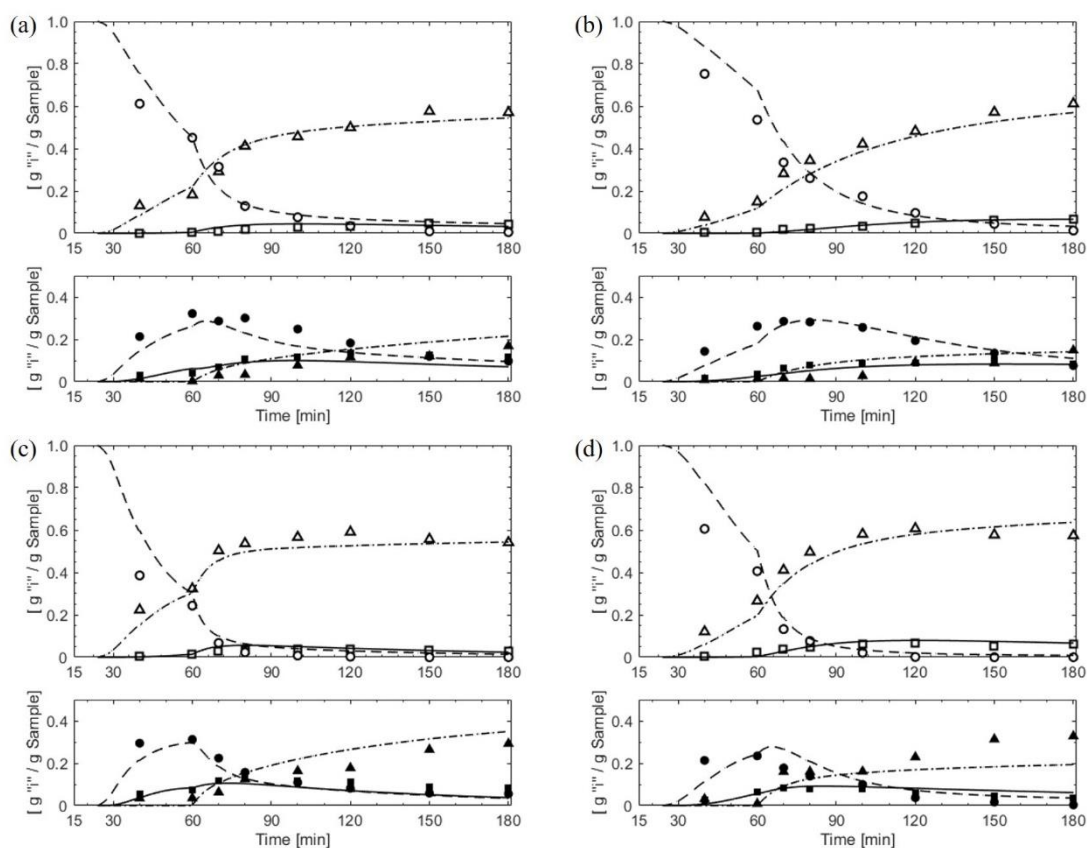


Figure 6. Experimental (point) and theoretical (lines) fraction of components “*i*” versus reaction time at 5wt% catalyst concentration, temperature and molar ratio (MeA:Oil) of (a) 300 °C, 20:1; (b) 300 °C, 60:1; (c) 325 °C, 20:1 and (d) 325 °C, 60:1. Where “*i*” (point, line): TG (○, ---), FAME (Δ, - · -), TA (□, -), MADG (●, ---), DAMG (■, -) and (TG)*d* (▲, - · -).

4. Conclusions

In this work, a kinetic model for catalytic interesterification reaction from soybean oil and methyl acetate was developed. Kinetic parameters were concomitantly estimated in different reaction conditions. Hypotheses of TA and TG degradation were very important in order to improve model fitting and the hypothesis of two different steps was suitable with phenomena observed. Presence of catalyst induces system to achieve optimum conversions between 300 °C and 325 °C and to avoid higher degradation rates. Proposed model could represent well catalytic interesterification reaction and it was capable to predict satisfactorily a different reaction condition than those used for the parameters adjustment.

5. Acknowledgements

The authors wish to thank to CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for scholar ships and CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for financial support (404675/2013-1).

6. References

- Agarwal, A.K., Brisk, M.L., 1985. Sequential experimental design for precise parameter estimation. 1. Use of reparameterization. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24, 203–207. <https://doi.org/10.1021/i200028a034>
- Casas, A., 2011. New trends in biodiesel production : Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate 5, 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.003>
- Casas, A., Ramos, M.J., Pérez, A., 2011a. Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Chem. Eng. J.* 171, 1324–1332. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.037>
- Casas, A., Ramos, M.J., Pérez, Á., 2012. Corrigendum to “ Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production ” 196, 8947.
- Casas, A., Ramos, M.J., Pérez, Á., 2011b. Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production 171, 1324–1332. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.037>

- Casas, A., Ruiz, J.R., Ramos, M.J., Pérez, Ángel, 2010. Effects of triacetin on biodiesel quality. *Energy and Fuels* 24, 4481–4489. <https://doi.org/10.1021/ef100406b>
- Doná, G., Cardozo-filho, L., Silva, C., Castilhos, F., 2013. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. *Fuel Process. Technol.* 106, 605–610. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.047>
- Du, W., Xu, Y., Liu, D., Zeng, J., 2004. Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors. *J. Mol. Catal. B Enzym.* 30, 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2004.04.004>
- Farobie, O., Matsumura, Y., 2017. Continuous production of biodiesel under supercritical methyl acetate conditions: Experimental investigation and kinetic model. *Bioresour. Technol.* 241, 720–725. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.210>
- Goembira, F., Saka, S., 2013. Bioresource Technology Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate q. *Bioresour. Technol.* 131, 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.130>
- Gomes, J.F.P., Puna, J.F.B., Gonçalves, L.M., Bordado, J.C.M., 2011. Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy* 36, 6770–6778. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.10.024>
- Kusdiana, D., Saka, S., 2001. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol 80.
- Laino, T., Tuma, C., Moor, P., Martin, E., Stolz, S., Curioni, A., 2012. Mechanisms of propylene glycol and triacetin pyrolysis. *J. Phys. Chem. A* 116, 4602–4609. <https://doi.org/10.1021/jp300997d>
- Ognjanovic, N., Bezbradica, D., Knezevic-Jugovic, Z., 2009. Enzymatic conversion of sunflower oil to biodiesel in a solvent-free system: Process optimization and the immobilized system stability. *Bioresour. Technol.* 100, 5146–5154. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.068>
- Olivares-Carrillo, P., Quesada-Medina, J., 2012. Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel. *J. Supercrit. Fluids* 72, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.08.012>

- Quispe CAG, Coronado CJR, Carvalho JA. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2013;27:475–93. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>, n.d.
- Ribeiro, J., Celante, D., Simões, S.S., Bassaco, M.M., da Silva, C., de Castilhos, F., 2017. Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate. *Fuel* 200, 499–505. <https://doi.org/http://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.003>
- Saka, S., Isayama, Y., Ilham, Z., Jiayu, X., 2010. New process for catalyst-free biodiesel production using subcritical acetic acid and supercritical methanol. *Fuel* 89, 1442–1446. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.018>
- Schwaab, M., Biscaia, Jr., E.C., Monteiro, J.L., Pinto, J.C., 2008. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. *Chem. Eng. Sci.* 63, 1542–1552. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.11.024>
- SIMÕES, S., 2016. Produção catalítica de biodiesel de soja sem glicerol. 2016. 95 pgs. Thesis (Master in Chemical Engineering). Department of Chemical Engineering, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 2016.
- Tan, K.T., Lee, K.T., Mohamed, A.R., 2010. A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology. *Bioresour. Technol.* 101, 965–969. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.004>
- Usai, E.M., Gualdi, E., Solinas, V., Battistel, E., 2010. Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate. *Bioresour. Technol.* 101, 7707–7712. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.044>

4. ARTIGO 2 - A NEW KINETIC MODEL FOR SIMULTANEOUS INTERESTERIFICATION AND ESTERIFICATION REACTIONS FROM METHYL ACETATE AND HIGHLY ACIDIC OIL

L. N. Brondani, J. S. Ribeiro, F. Castilhos

Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, Brazil

Abstract – This work presents the development of a kinetic model for simultaneous reactions of esterification and interesterification from macaw oil and methyl acetate using γ -alumina as the heterogeneous catalyst. Arrhenius kinetic parameters were concomitantly estimated for all experimental conditions by minimizing objective function, least squares objective, using a hybrid optimization algorithm. From the results, it could be verified that esterification reaction produces about 85% of total FAME and that acetic acid played a main role as a reagent through reactions with glycerine acetates and not as a catalyst. The proposed kinetic model fitted the experimental results well.

Keywords: biodiesel, macaw oil, alumina, catalyst, acetic acid, triacetin.

1. Introduction

Great growth of society makes it essential to expand the energy matrix to meet the new demand. In this context, the biodiesel, a promising alternative source to petro diesel, have gained attention and stands out due to proposed new technologies to increase economic viability in its production (CELANTE et al., 2018; QUISPE et al., 2013; SINGH and SINGH, 2010). In this context, strategies like glycerol-free routes, that aim formation of co-products with higher market value (CASAS, 2011), and the use of cheaper glyceride raw material have been widely studied.

An alternative to produce biodiesel avoiding excessive glycerol production is the interesterification reaction, which produces fatty acid methyl esters (FAME) and triacetin (TA) from methyl acetate (MeA) and acilglycerides (triglycerides (TG), diglycerides (DG) or monoglycerides (MG)). Some researchers have reported the use of methyl acetate (CASAS et

al., 2011c; GOEMBIRA and SAKA, 2013; RIBEIRO et al., 2017) and the benefits of TA cogeneration (CASAS et al., 2010) in the biodiesel production.

Since oleaginous reagent comprises 75% of total cost of biodiesel production (SAJJADI et al., 2016), the substitution of refined oils traditionally used in the production of biodiesel by alternative glyceride sources has been reported in the literature (ANGERBAUER et al., 2008; CAMPANELLI et al., 2010; GOEMBIRA and SAKA, 2015; MADDIKERI et al., 2013; SAHOO; DAS, 2009; SOOTCHIEWCHARN et al., 2015; VISIOLI et al., 2016). Commonly, unrefined oils have a high free fatty acids (FFA) content, which leads to esterification reaction from FFA and MeA, producing FAME and acetic acid (AA).

Although several reports (CAMPANELLI et al., 2010; DONÁ et al., 2013; GOEMBIRA and SAKA, 2015; ILHAM and SAKA, 2010; MADDIKERI et al., 2013; RIBEIRO et al., 2017) concerning biodiesel production from non-edible oils and methyl acetate are available in the literature, just a few researchers have approached a kinetic modeling of this reaction system in order to get a better understanding of this process. Campanelli et al. (2010) proposed a kinetic model of a single step of irreversible TG consumption reaction and estimated the parameters for reactional systems with methyl acetate and different raw materials, soybean, sunflower, *Jatropha curcas* and waste soybean oils. Casas et al. (2011a) and Farobie and Matsumura (2017) have modelled and estimated kinetic parameters from transesterification reaction of canola and soybean oil, refined oils, with methyl acetate, respectively. Regarding to esterification reactions of FFA and MeA, they are not widely known and modelling studies are not available on literature. Additionally, from the knowledge of the authors, there are no modelling studies of unrefined oils, composed of acilglycerides and FFA that react with MeA through transesterification and esterification reactions, respectively.

Therefore, the aim of this work was to propose a process modelling for macaw oil reaction with methyl acetate using γ -alumina as heterogeneous catalyst. Furthermore, kinetic parameters were globally estimated for concomitant reactions of FFA esterification and acilglycerols transesterification.

2. Material and methods

2.1 Description of the experimental system

The reaction system consists of interesterification reaction from macaw oil and methyl acetate catalyzed by alumina (Al_2O_3) in γ transition form. Ribeiro (2017) carried out the kinetic experiments ranging temperature reaction between 225 °C and 300 °C, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ concentration between 0 wt% and 10 wt% (based on oil mass), reagents molar ratio (MeA:Oil) between 10:1 and 40:1 and initial reaction volume of 300 mL in a 500 mL batch reactor (PARR 4575). For each experiments carried out by Ribeiro (2017), samples were collected in 30, 45, 60, 90, 120, 150 and 180 minutes (initial time began exactly with the heating process), centrifuged and the liquid phase was collected and filtered in a PTFE syringe filter (0.45 μm). After that, all the volatiles components were removed by evaporation at 80 °C and 200 mbar for 30 min.

2.2 Reactional compounds quantification

Mass fraction of reagents, intermediates and products was determined by gas chromatography, using a Shimadzu GCMS – QP2010 chromatograph equipped with flame ionization detector (FID) and ZB-5HT capillary column (15 m \times 0.32 mm \times 0.10 μm). After samples were submitted to evaporation process, approximately 20 mg of non-volatile sample was transferred to a 1 mL volumetric flask and completed with heptane. In the same flask 100 μL of a 10,000 mg L^{-1} tricaprin solution in pyridine and 500 μL of a 10,000 mg L^{-1} methyl heptadecanoate solution in pyridine were added. A small amount (1 μL) of this mixture was injected into the gas chromatograph with the oven temperature programmed to increase until 70 °C, holding 1 min, then to 190 °C at a rate of 15 °C/min and then to 380 °C at a rate of 7 °C/min, holding 4 min. Injector and detector temperatures were set at 390 °C and 380 °C, respectively. Helium was used as carrier gas with constant linear velocity of 35 cm/s at a split ratio of 1:60. Figure 1 shows an example of a chromatogram from a reaction sample.

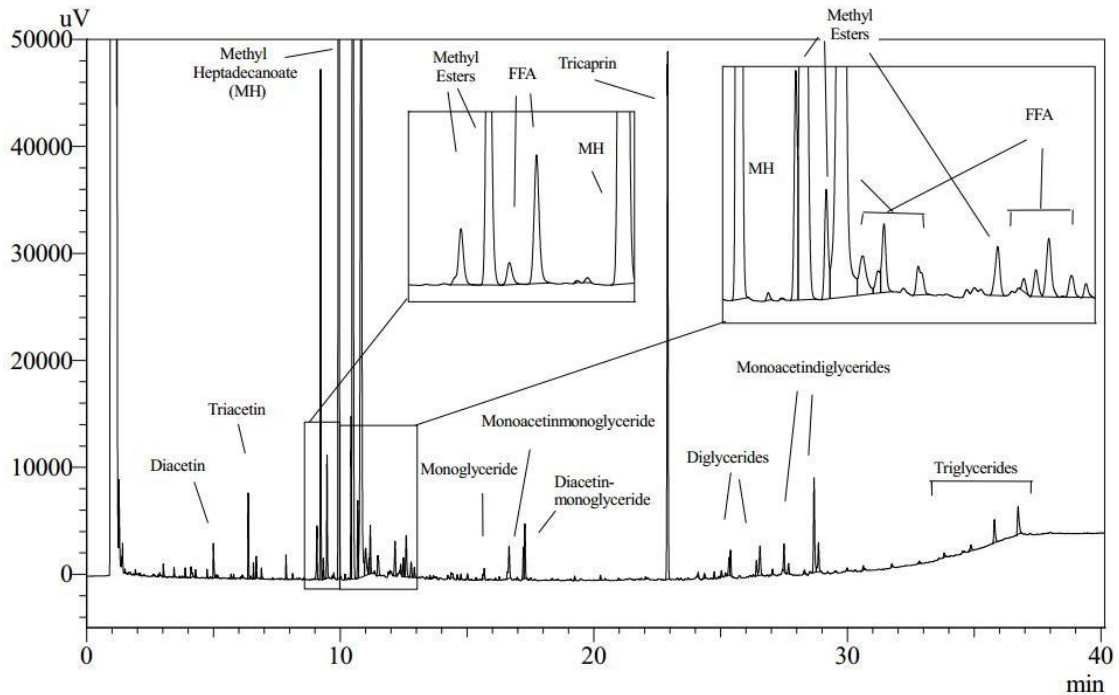


Figure 1. Chromatogram of a sample from macaw oil reaction at 20:1 molar ratio (MeA:Oil), 5wt% catalyst concentration, 300 °C and reaction time of 60 min.

Internal standard method was used in order to quantify crude macaw oil composition, reactional products and intermediates as shown in Eq. (1). Relative response factors were determined for the standard-analyte sets: methyl heptadecanoate to FAME, FFA and TA; tricaprín to TG, DG (dyglycerides) and MG (monoglycerides). According to Casas et al. (2011a), there is a similarity between response factors of DG and monoacetyl diglycerides (MADG) and also between MG, diacetylmonoglycerides (DAMG) and monoacetylmonoglycerides (MAMG). Since monoacetyl (MA) and diacetyl (DA) are not commercially available in pure form, their response factors were assumed equal to TA.

$$x_i = \frac{A_i \cdot m_{IS}}{A_{IS} \cdot m_{Sample}} \cdot \frac{1}{RRF_{i/IS}} \quad (1)$$

where x_i is the non-volatile mass fraction [g “*i*”/ g “*sample*”], “*i*” is the analyzed compound (MA, DA, TA, FFA, FAME, MG, MAMG, DAMG, DG, MADG TG), “*IS*” is the reference internal standard of “*i*”, A is the chromatogram area [unA], m is the mass in volumetric flask [mg] and $RRF_{i/IS}$ is the relative response factor for “*i/IS*”.

Unrefined grease feedstock as macaw oil contains non-glyceride compounds that do not participate in esterification or interesterification reactions (COIMBRA and JORGE, 2011;

RIBEIRO et al., 2017). This inert components, such as tocopherols and carotenoids, were related to complementary mass fraction and were quantified by Eq. (2).

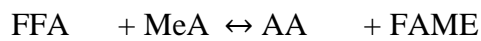
$$x_{inerts} = 1 - \sum_i x_i \quad (2)$$

Quantification of compounds convertible and not-convertible to alkyl esters was performed in triplicate by method described above for crude macaw oil. Mean mass fractions of 51.68% to FFA, 1.43% to MG, 6.49% to DG and 3.69% to TG were quantified, totalizing 63.29% of convertible to alkyl esters mass, a similar value to 61.3% of convertible components determined by Ribeiro et al. (2017) . Therefore, the mass fraction of 36.71% corresponds to compounds that are not converted to alkyl esters and have inert characteristics in reaction medium.

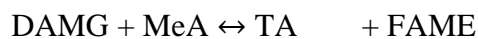
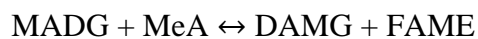
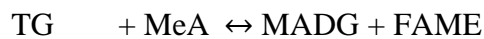
2.3 Reaction model and kinetics parameters estimation

Reactional system of macaw oil with methyl acetate were modeled considering main reactions as reversible esterification of FFA and reversible interesterifications of acilglycerols and its intermediates. Reversible reactions of glycerine acetates with acetic acid were proposed as side reactions, since in acid medium it was favored (GONÇALVES et al., 2008). Reactional system is shown below:

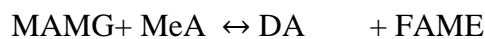
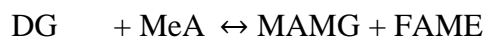
FFA Esterification:



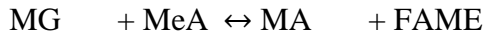
TG Interesterification:



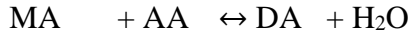
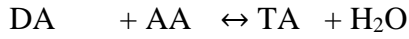
DG Interesterification:



MG Interesterification:



Reactions of glycerine acetates:



Three kinetics keys assumptions were made. First, the MeA:Oil molar ratio used was high enough for MeA concentration not to influence the reactions rate. Second, AA content, due to its generation by esterification reaction, was higher than DA and MA concentrations and does not influence the rates of glycerine acetates reactions. Third, the chemical reaction is the rate-controlling step, occurred in the liquid phase and was modeled by pseudo-homogenous rates. Under these conditions, the reactional system was assumed to be first-order in forward direction and second-order in reverse direction, conform to the following kinetic laws:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 \cdot C_{FFA} - k'_2 \cdot C_{AA} \cdot C_{FAME} \\ r_2 &= k_3 \cdot C_{TG} - k'_4 \cdot C_{MADG} \cdot C_{FAME} \\ r_3 &= k_5 \cdot C_{MADG} - k'_6 \cdot C_{DAMG} \cdot C_{FAME} \\ r_4 &= k_7 \cdot C_{DAMG} - k'_8 \cdot C_{TA} \cdot C_{FAME} \\ r_5 &= k_9 \cdot C_{DG} - k'_{10} \cdot C_{MAMG} \cdot C_{FAME} \\ r_6 &= k_{11} \cdot C_{MAMG} - k'_{12} \cdot C_{DA} \cdot C_{FAME} \\ r_7 &= k_{13} \cdot C_{MG} - k'_{14} \cdot C_{MA} \cdot C_{FAME} \\ r_8 &= k_{15} \cdot C_{DA} - k'_{16} \cdot C_{TA} \cdot C_{H_2O} \\ r_9 &= k_{17} \cdot C_{MA} - k'_{18} \cdot C_{DA} \cdot C_{H_2O} \end{aligned} \quad (3)$$

where C_i is the molar concentration [mol L⁻¹] of “*i*”, k [min⁻¹] and k' [L mol⁻¹ min⁻¹] are the kinetic constants.

To include the effects of temperature and catalyst concentration in kinetic laws, the pseudoconstants are defined as Arrhenius-type function (AGARWAL; BRISK, 1985):

$$k_j = C_{cat} \cdot \exp \left[\ln(k_j^{T_{ref}}) - \frac{EA_j}{RT_{ref}} \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (4)$$

$$\ln(k_j^{T_{ref}}) = \ln(k_0_j) - \frac{EA_j}{RT_{ref}} \quad (5)$$

where EA_j is the activation energy [J mol^{-1}], k_0_j is the pre-exponential factor ($[\text{L min}^{-1} \text{gCat}^{-1}]$ for k or $([\text{L}^2 \text{min}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{gCat}^{-1}]$ for k'), R is the ideal gas constant [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$], C_{cat} is the catalyst mass concentration [g L^{-1}], T is the absolute temperature [K] and had its profile linearly adjusted with data monitored and registered at every 5 minutes

Material balance for batch reactor was adopted and defined by 13 ordinary differential equations, for each component:

$$\frac{dC_i}{dt} = r_i \quad (6)$$

where i is {FFA, FAME, AA, TG, MADG, DAMG, TA, DG, MAMG, DA, MG, MA, H_2O } and r_i [$\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$] are:

$$\begin{aligned} r_{FFA} &= -r_1 \\ r_{FAME} &= r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 + r_7 \\ r_{AA} &= r_1 - r_8 - r_9 \\ r_{TG} &= -r_2 \\ r_{MADG} &= r_2 - r_3 \\ r_{DAMG} &= r_3 - r_4 \\ r_{TA} &= r_4 + r_8 \\ r_{DG} &= -r_5 \\ r_{MAMG} &= r_5 - r_6 \\ r_{DA} &= r_6 - r_8 + r_9 \\ r_{MG} &= -r_7 \\ r_{MA} &= r_7 - r_9 \\ r_{H_2O} &= r_8 + r_9 \end{aligned} \quad (6)$$

In order to obey the mass conservation law, a mass balance of non-volatile mass throughout the reaction between sampling was used:

$$M' = M^{in} + (C_{FAME} \cdot V - n_{FAME}^{in}) \cdot \bar{M}_{MeA} \quad (7)$$

where M'^{in} , is the initial non-volatile mass [g], n_i^{in} is the initial mols of “i”, V is the reactional volume [L] and \bar{M}_i is the molar mass of “i” [g mol⁻¹]. In this equation, the second term corresponds to increased mass of reaction medium due to MeA consumption.

Components mass fractions were calculated through equations:

$$x_i^{Mod} = (C_i^{out} \cdot V \cdot \bar{M}_i) / (M'^{out} - M_{H2O}^{out} - M_{AA}^{out} + M'^{in}_{inerts}) \quad (8)$$

$$x_{inerts}^{Mod} = M'^{in}_{inerts} / (M'^{out} - M_{H2O}^{out} - M_{AA}^{out} + M'^{in}_{inerts}) \quad (10)$$

where Y^{out} is the reactional variable Y at time sampling, Y^{in} is the reactional variable Y at beginning of period between sampling and x_i^{Mod} is the calculated non-volatile mass fraction [g “i”/ g “sample”]. The second and third terms of Eq. (8) and Eq. (10) denominators were added to correct mass fractions due to mass of water and acetic acid, respectively, removed by rotavaporation, and the fourth term added the inert mass so that fractions are represented the mass total.

During integration of ODE system, sample withdrawing has been taken into account by introducing a correction at following variables:

$$W = W^{out} - (W^{out}/V) \cdot V_s \quad (9)$$

$$M'_{inerts} = M'^{in}_{inerts} \cdot (1 - V_s/V) \quad (10)$$

$$n_i = n_i^{out} - V_s \cdot C_i^{out} \quad (11)$$

$$V = V^{out} - V_s \quad (12)$$

$$M' = M'^{out} - V_s \cdot \sum_i \bar{M}_i \cdot C_i^{out} \quad (13)$$

where Y^{out} is the reactional variable Y at time sampling, the W is the catalyst mass [g], x_i^{Mod} is the calculated non-volatile mass fraction [g “i”/ g “sample”] and V_s is the sample volume.

Table 1 shows experiment data that were used to estimate a set of Arrhenius parameters, $\ln(k_j^{Tref})$ and EA_j , for each proposed reaction. Thus, a group of 13 Arrhenius parameters with $T_{ref} = 265 \text{ }^\circ\text{C}$ were estimated in a simultaneous way through minimization of least squares objective function, as shown in Eq. (14). A hybrid procedure, composed by the stochastic method Particle Swarm Optimization (SCHWAAB et al., 2008) and the deterministic method, MatLab® built-in routine *lsqnonlin* with trust-region-reflective algorithm option, was employed. ODE system was solved with *ode15s*, a MatLab® routine. Search limits used for EA

were between 10 and 150 kJ mol⁻¹, a range 300% greater than the maximum amplitude of the optimal parameters presented by Casas et al. (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2012), and for $\ln(k_j^{Tref})$ were between -10 and +15. Experiment 2 data was reserved to validate the proposed model.

$$F_{OBJ} = \sum_N^{N.Exp} \sum_i (x_i - x_i^{Mod})^2 \quad (14)$$

Table 1: Experimental conditions for analyzed samples.

| | <i>1</i> | <i>2</i> | <i>3</i> | <i>4</i> | <i>5</i> | <i>6</i> | <i>7</i> | <i>8</i> | <i>9</i> | <i>10</i> | <i>11</i> | <i>12</i> |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| T. [°C] | 275 | 250 | 225 | 300 | 300 | 300 | 275 | 250 | 250 | 225 | 300 | 300 |
| wt% Cat. | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | 2 | 2 | 10 | 2 | 10 | 2 | 2 |
| MeA:O | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 40 | 20 | 20 | 40 | 10 | 40 |

3. Results and discussion

3.1 Reactional kinetics: comparison between esterification and interesterification

Estimated parameters are shown in Table 2 for all reactions considered. From these results, it can be seen that esterification and interesterification forward reactions presented a higher activation energy than reverse reactions, indicating an endothermic character of reactions at experimental conditions investigated in the present work. Some reports available in literature presents kinetic parameters values for interesterification reaction, however, experimental data in these researches are concerning to other no-acid feedstock and mostly in non-catalytic process (CAMPANELLI ET AL., 2010; CASAS et al., 2012; FAROBIE and MATSUMURA, 2017). Therefore, different values for kinetic parameters are commonly estimated in these cases.

Table 2: Estimated kinetic parameters for reaction model.

| Reaction | | Activation energy, EA [kJ mol ⁻¹] | $\ln(k_j^{T_{ref}})$ $T_{ref} = 265$ °C |
|------------|--|--|--|
| FFA | + MeA \leftrightarrow AA + FAME | k_1 | 96.364 |
| | | k'_2 | 6.390 |
| TG | + MeA \leftrightarrow MADG + FAME | k_3 | 90.741 |
| | | k'_4 | 6.105 |
| MADG + MeA | \leftrightarrow DAMG + FAME | k_5 | 123.206 |
| | | k'_6 | 52.465 |
| DAMG + MeA | \leftrightarrow TA + FAME | k_7 | 126.689 |
| | | k'_8 | 63.106 |
| DG | + MeA \leftrightarrow MAMG + FAME | k_9 | 114.621 |
| | | k'_{10} | 97.934 |
| MAMG + MeA | \leftrightarrow DA + FAME | k_{11} | 47.801 |
| | | k'_{12} | 25.692 |
| MG | + MeA \leftrightarrow MA + FAME | k_{13} | 90.712 |
| | | k'_{14} | 37.685 |
| DA | + AA \leftrightarrow TA + H ₂ O | k_{15} | 134.147 |
| | | k'_{16} | 43.302 |
| MA | + AA \leftrightarrow DA + H ₂ O | k_{17} | 100.676 |
| | | k'_{18} | 125.768 |
| | | | 8.846 |
| | | | 11.440 |
| | | | 8.604 |
| | | | -3.544 |

Figure 2 depicts experimental and calculated mass fractions of esterification and interesterification compounds in different temperatures. Through FFA behavior in Figures 2 (a), (b), (c) and (d) in left-hand column, it was observed that the increase in temperature resulted higher FFA consumption rates and reduced the esterification reactional time to reach equilibrium, about 110, 70 and 40 minutes at 250, 275 and 300 °C, respectively. At higher temperatures, there is an increase in interesterification rates of acylglycerols and its intermediates, as evidenced in the comparison of Figures 2 (a), (b), (c) and (d) in right-hand column. The similarity between theoretical and experimental mass fraction profiles in Figure 2 indicate that proposed reactional system described well changes in reaction medium at different temperatures. Finally, it is worthwhile to highlight the good fitting in Figure 2 (b), that shows data not used in parameters optimization, with coefficient of determination, R^2 , for main components {TA, FFA, FAME, DG, TG} resulting respectively in {0.8590, 0.9388, 0.9227, 0.9068, 0.6921}.

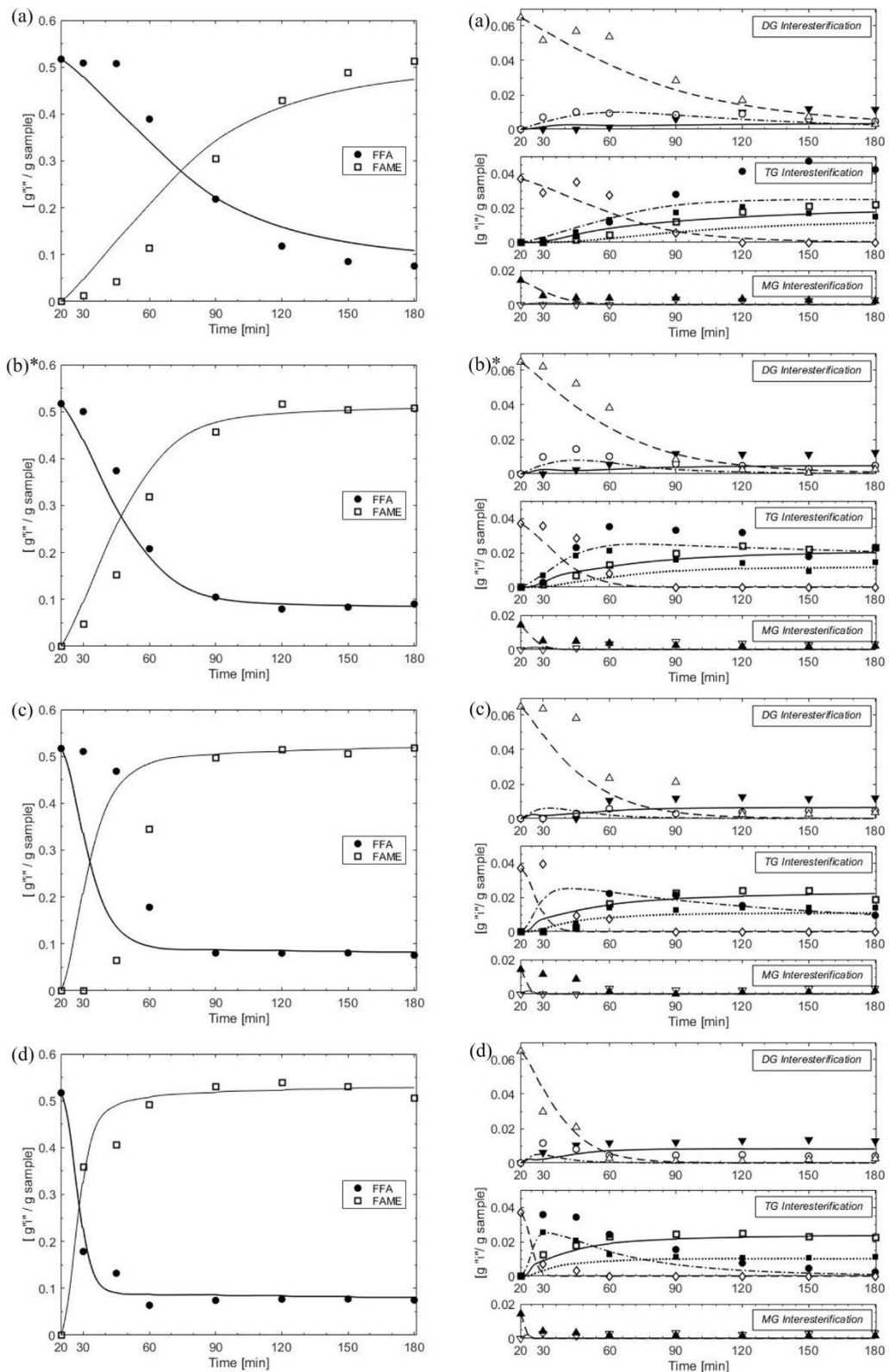


Figure 2. Experimental (point) and theoretical (lines) compounds mass fraction of esterification (left-hand column) and interesterification (right-hand column) reactions versus time at 20:1 molar ratio (MeA:Oil), 5wt% catalyst concentration and (a) 225 °C; (b) 250 °C [*] Plot for model validation; (c) 275 °C; (d) 300 °C. From interesterification reactions, “i” (point, line): DG (Δ , - -), MAMG (\circ , - · -), DA (∇ , -), TG (\diamond , - - -), MADG (\bullet , - · -), DAMG (\blacksquare , ···), TA (\square , -), MG (\blacktriangle , - -) and MA (∇ , -).

Figure 3 shows the catalyst influence at mass fractions of several compounds from interesterification and esterification reactions. As shown in this figure, an enhance in catalyst loading resulted in higher reactional rates for both esterification and interesterification reactions. It means that the catalyst employed in this work, γ -alumina, was active for both reactions. This is a desirable property, since it allows the use of this catalyst with non-edible oils that are high acidity feedstocks, unlike base catalysts that are commonly used. Less catalyst in reaction medium decreased reaction rate for both reactions and the time to reach equilibrium, as it can be seen by comparing Figure 3 (a) and (b), (c) and (d). Finally, Arrhenius type-function, Eq. (4), used to describe catalyst influence on reaction rates was reasonable, since the proposed model could represent well experimental behavior

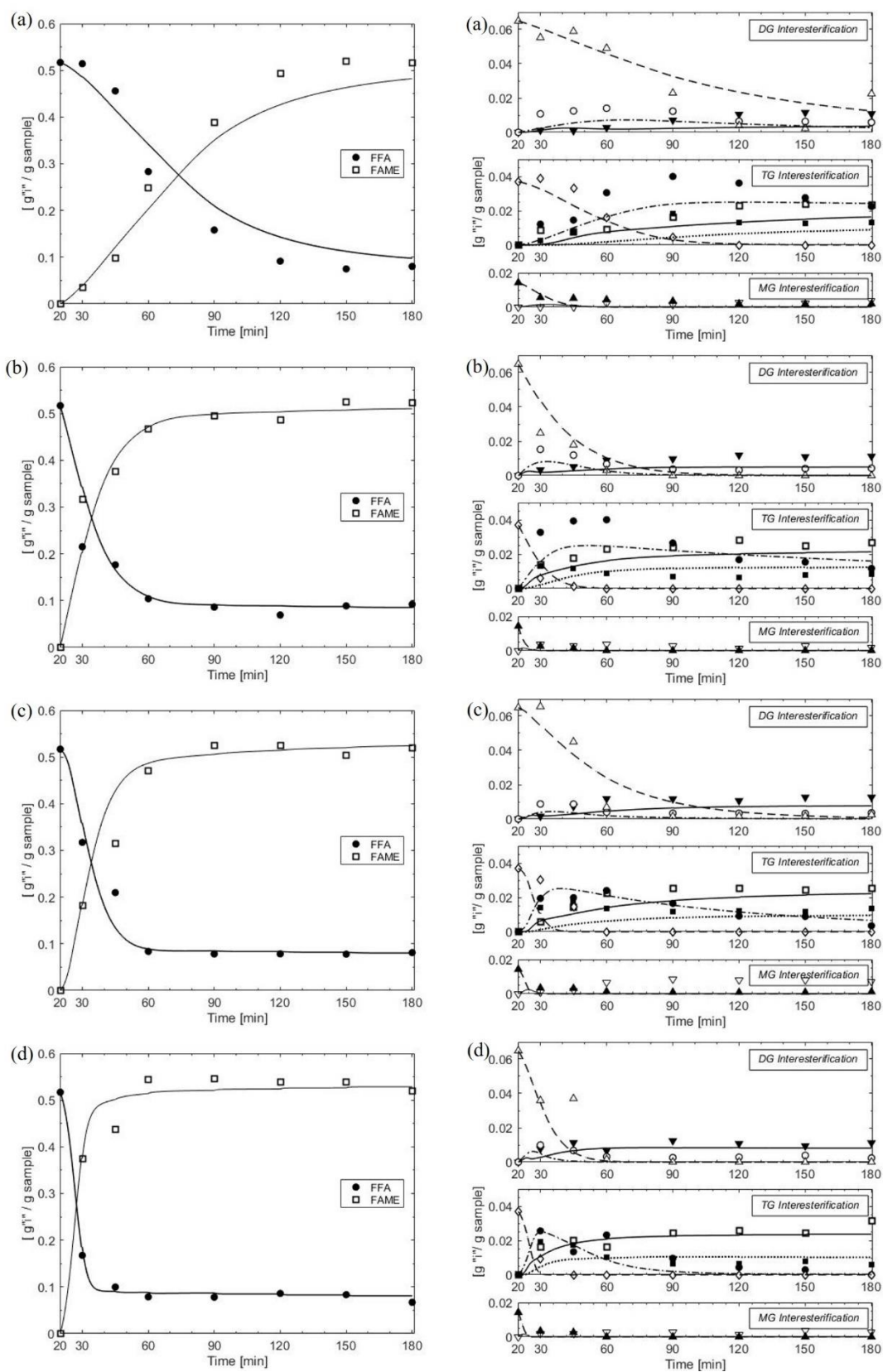


Figure 3. Experimental (point) and theoretical (lines) compounds mass fraction of esterification (left-hand column) and interesterification (right-hand column) reactions versus time at 20:1 molar ratio (MeA:Oil), temperature and catalyst concentration of (a) 250 °C, 2 wt%; (b) 250 °C, 10 wt%; (c) 300 °C, 2 wt% and (d) 300 °C, 10 wt%. From interesterification reactions, “i” (point, line): DG (Δ , - -), MAMG (O , - · -), DA (\blacktriangledown , -), TG (\diamond , - -), MADG (\bullet , - · -), DAMG (\blacksquare , ···), TA (\square , -), MG (\blacktriangle , - -) and MA (∇ , -).

Significant difference in FAME amount produced through different chemical routes can be associated to macaw oil composition, as shown in Figure 4. This figure shows FAME contents from interesterification and esterification reactions simulated by the proposed model. Due to great free fatty acids content in macaw oil, it can be seen that about 85% of FAME produced by macaw oil reactional system at equilibrium comes from FFA esterification, while only 15% is produced from acylglycerides interesterification. This behavior was also reported in literature. Doná et al. (DONÁ et al., 2013) studied the reaction of soybean or macaw oil with methyl acetate and demonstrated that better results are obtained when the highest acidity raw material was used, concluding that FAME yield was strongly produced by esterification reactions.

Comparing FAME behavior in Figure 4 (a) and (b), it can be observed that esterification reaction has higher reaction rate and consequently occurs faster than interesterification. It can also be noted that at higher temperatures, higher rates of FAME production for both reaction routes are reached. Furthermore, interesterification occurs with lower reagent concentrations than esterification reaction, due to low composition of TG, DG and MG in macaw oil. As a consequence, it can be seen that acilglycerols are quickly consumed even in milder conditions.

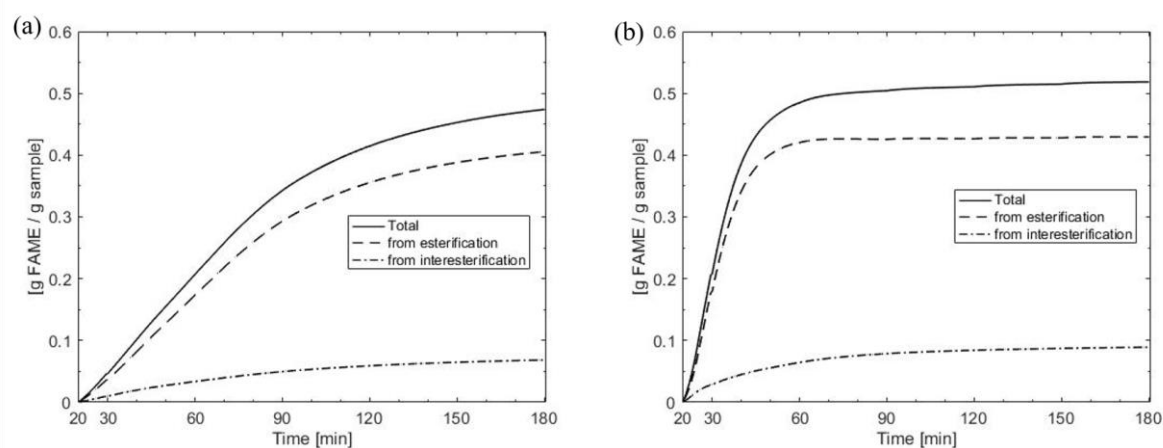


Figure 4. Theoretical FAME mass fraction from esterification and interesterification reactions versus time at 20:1 molar ratio (MeA:Oil), 5wt% catalyst concentration and (a) 225 °C; (b) 275 °C.

Figure 5 shows mass fractions from esterification and interesterification reactions at different MeA:oil molar ratios. It can be seen that FFA is not completely consumed and reached the equilibrium in both conditions. With reactional progress, acetic acid produced by esterification tends to remain in liquid phase, because it is less volatile than MeA excess reagent

(MeA boiling point: 57 °C, AA boiling point: 119 °C), favoring reverse reaction and resulting in non-total consumption of free fatty acids, as shown by FFA behavior in left-hand column at Figure 2, Figure 3 and Figure 5. This partial consumption indicates the high dependence of equilibrium conversions for esterification reaction at closed system, even with a high MeA excess molar ratio of 40:1. This limitation in equilibrium has also been verified in several works of FFA esterification with esters, like MeA (DONÁ et al., 2013; RIBEIRO et al., 2017) and dimetil carbonate (ALESSIO et al., 2017; ILHAM; SAKA, 2010).

It can also be pointed out that higher MeA excess favored the FAME production slightly, resulting in about 0.55 g FAME/ g sample for condition of 40:1 molar ratio (MeA:oil) and about 0.50 g FAME/ g sample for condition of 10:1 molar ratio (MeA:oil), as seen by FAME profile shown in Figure 5 left-hand column. This low influence of MeA:oil ratio on the reaction equilibrium can be attributed again to the higher volatility of MeA compared to AA, since MeA is concentrated in gas phase and AA in liquid phase, and it was also reported in literature (ALESSIO et al., 2017). In addition, due to macaw oil composition, real MeA excess relative to each acylglycerol is about “X” times greater than MeA:oil molar ratio where “X” is 45 to MG, 17 to DG and 44 to TG. The increase in MeA:oil molar ratio with constant reaction volume generated a dilution effect of TG, DG and MG, which diminished the MeA excess influence in displacement of chemical equilibrium and reduced the interesterification reaction rates, as can be seen by comparing the right-hand column Figure 5 (a) and (b). For both reactions, the MeA:oil molar ratio influence was fairly well described by the model, as can be seen from similarities between experimental and theoretical profiles in Figure 5.

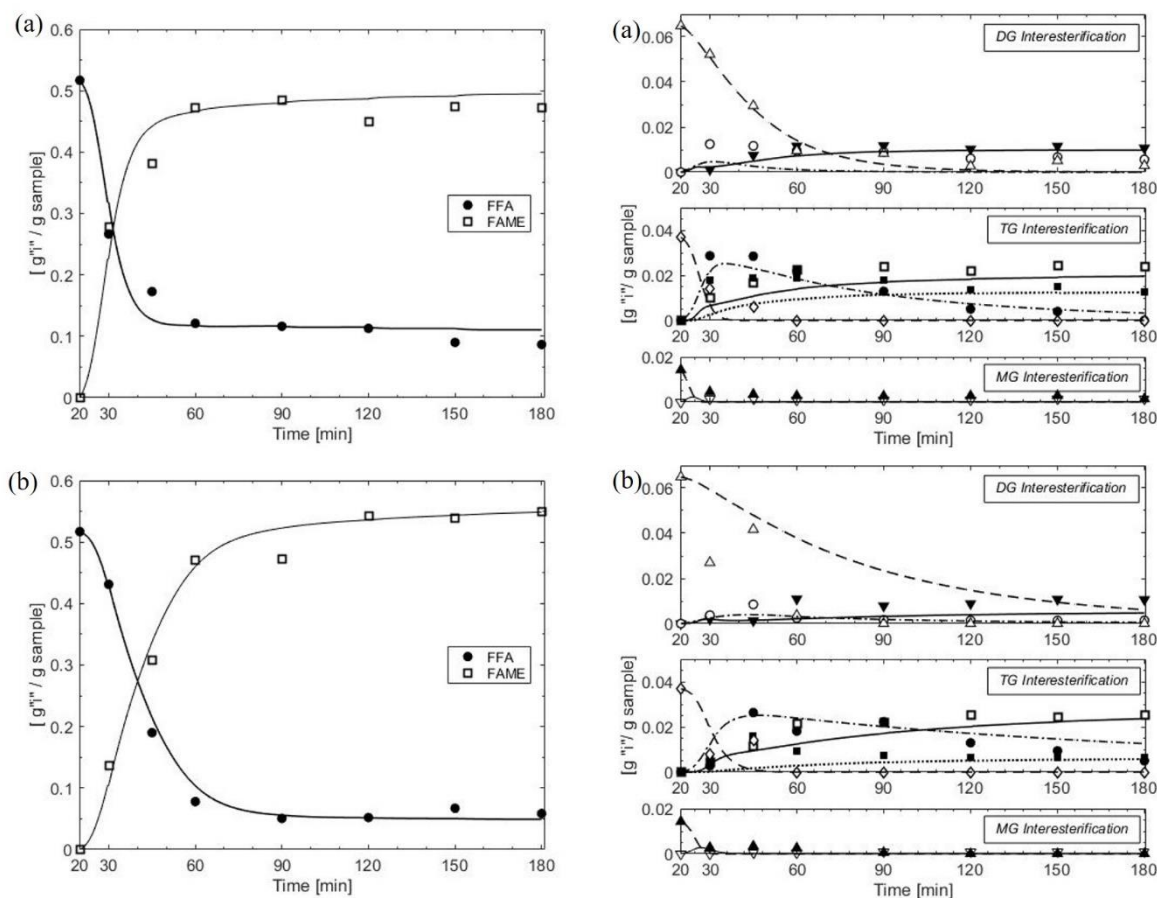


Figure 5. Experimental (point) and theoretical (lines) compounds mass fraction of esterification (left-hand column) and interesterification (right-hand column) reactions versus time at 300 °C, 2wt% catalyst concentration and molar ratio (MeA:Oil) of (a) 10:1; (b) 40:1. From interesterification reactions, “i” (point, line): DG (Δ , - -), MAMG (\circ , - · -), DA (∇ , -), TG (\diamond , - -), MADG (\bullet , - · -), DAMG (\blacksquare , ···), TA (\square , -), MG (\blacktriangle , - -) and MA (∇ , -).

3.2 Reactions of glycerine acetates

Figure 6 shows the effect of glycerine acetates reactions hypothesis on model fitting. According to global stoichiometry of TG interesterification reaction, one TG mole produces one TA mole. Then, TA produced only through interesterification reaction would be lower than or equal to reacted TG profile, in Figure 6. Since TA experimental values are higher than reacted TG, it means that TA is also produced by other chemical route. TA amount computed by the model considering glycerine acetates reactions can describe well TA experimental profile. Therefore, it can be pointed out that hypothesis of glycerine acetates reactions were relevant to assure model fitting, since. The non-continuities provide by model are due to correction stipulated by sampling, which was considered through Eq. (13) to improve model reliability.

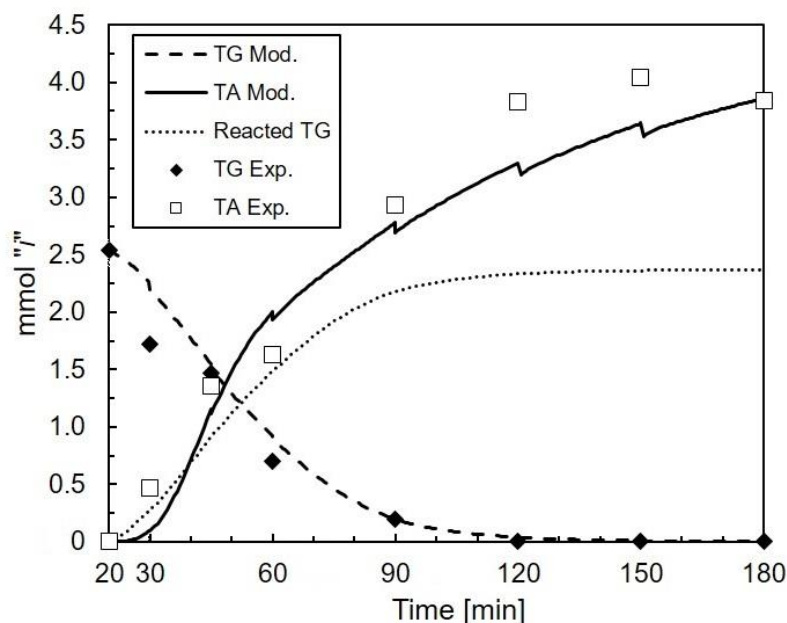


Figure 6. Experimental (point) and simulated (line) TG and TA contents and TG consumed at 250 °C, 2% wt catalyst concentration and 20:1 MeA:oil molar ratio.

Some researchers (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010; SAKA; ISAYAMA, 2009) have indicated the hypothesis concerning the acetic acid role as a catalyst acid in the reaction medium. These authors have based this assumption based on higher biodiesel fuel (BDF) yields, composed by FAME and TA, obtained with acetic acid in the medium. This hypothesis is plausible, however, it should need some consideration in view of the results from Figure 6. According to these results, esterification reaction from AA and MeA contributes to a higher TA content, which could not be reached only through transesterification reaction. This fact evidences a AA main role as a reagent that produces TA through esterification reaction, and not as an acid catalyst of transesterification reaction. Although esterification reaction from acetic acid and MeA have been considered by previous reports (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010; SAKA; ISAYAMA, 2009), separate results of TA contents were not available in these researches, that could support a more detailed analysis.

4. Conclusions

In this work, a kinetic model for simultaneous interesterification and esterification reactions was proposed from a highly acidic oil (macaw oil) and methyl acetate. From the results, it could be verified that majority of FAME produced was through esterification reaction, probably due to its lower energy barrier and macaw oil composition. Simulated results evidenced that acetic acid played a main role as a reagent through esterification reaction and not as a catalyst, as previously reported in literature. Hypotheses considered for proposing the model were reasonable, since it could describe well the reaction system.

5. Acknowledgements

The authors wish to thank to CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for scholar ships and CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for financial support (404675/2013-1).

6. References

- Alessio, C., Ribeiro, J.S., Celante, D., Brondani, L., Castilhos, F., 2017. Kinetics of methyl esters production with dimethyl carbonate over niobium phosphate. *Energy Convers. Manag.* 151, 670–680. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.09.010>
- Angerbauer, C., Siebenhofer, M., Mittelbach, M., Guebitz, G.M., 2008. Conversion of sewage sludge into lipids by *Lipomyces starkeyi* for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 99, 3051–3056. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.045>
- Campanelli, P., Banchemo, M., Manna, L., 2010. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. *Fuel* 89, 3675–3682. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.033>
- Casas, A., 2011. New trends in biodiesel production : Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate 5, 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.003>
- Casas, A., Ramos, M.J., Pérez, A., 2011a. Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Chem. Eng. J.* 171, 1324–1332. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.037>

- Casas, A., Ramos, M.J., Pérez, Á., 2012. Corrigendum to “ Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production ” 196, 8947.
- Casas, A., Ramos, M.J., Pérez, Á., 2011b. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Biomass and Bioenergy* 35, 1702–1709. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.003>
- Casas, A., Ruiz, J.R., Ramos, M.J., Pérez, Ángel, 2010. Effects of triacetin on biodiesel quality. *Energy and Fuels* 24, 4481–4489. <https://doi.org/10.1021/ef100406b>
- Celante, D., Schenkel, J.V.D., de Castilhos, F., 2018. Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide. *Fuel* 212, 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.040>
- Coimbra, M.C., Jorge, N., 2011. Proximate composition of guariroba (*Syagrus oleracea*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*) palm fruits. *FRIN* 44, 2139–2142. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.03.032>
- Doná, G., Cardozo-filho, L., Silva, C., Castilhos, F., 2013. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. *Fuel Process. Technol.* 106, 605–610. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.047>
- Eberhart, R., Kennedy, J., n.d. A New Optimizer Using Particle Swarm Theory 39–43.
- Farobie, O., Matsumura, Y., 2017. Continuous production of biodiesel under supercritical methyl acetate conditions : Experimental investigation and kinetic model. *Bioresour. Technol.* 241, 720–725. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.210>
- Goembira, F., Saka, S., 2015. Advanced supercritical Methyl acetate method for biodiesel production from *Pongamia pinnata* oil. *Renew. Energy* 83, 1245–1249. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.06.022>
- Goembira, F., Saka, S., 2013. Bioresource Technology Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate q. *Bioresour. Technol.* 131, 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.130>

- Gonçalves, V.L.C., Pinto, B.P., Silva, J.C., Mota, C.J.A., 2008. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catal. Today* 133–135, 673–677. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.037>
- Ilham, Z., Saka, S., 2010. Bioresource Technology Two-step supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. *Bioresour. Technol.* 101, 2735–2740. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.053>
- Maddikeri, G.L., Pandit, A.B., Gogate, P.R., 2013. Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Fuel Process. Technol.* 116, 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.07.004>
- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J.A., 2013. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27, 475–493.
- Ribeiro, J. Avaliação da Interesterificação Catalítica de óleo de Macaúba com Acetato de Metila. 82 pgs. Thesis (Master in Chemical Engineering). Department of Chemical Engineering, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 2017.
- Ribeiro, J., Celante, D., Simões, S.S., Bassaco, M.M., da Silva, C., de Castilhos, F., 2017. Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate. *Fuel* 200, 499–505. <https://doi.org/http://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.003>
- Sahoo, P.K., Das, L.M., 2009. Process optimization for biodiesel production from *Jatropha*, *Karanja* and *Polanga* oils. *Fuel* 88, 1588–1594. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.016>
- Sajjadi, B., Asaithambi, P., Aziz, A.R.A., Ibrahim, S., 2016. Mathematical analysis of the effects of operating conditions and rheological behaviour of reaction medium on biodiesel synthesis under ultrasound irradiation 184, 637–647.
- Saka, S., Isayama, Y., 2009. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. *Fuel* 88, 1307–1313. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.12.028>

- Schwaab, M., Biscaia, Jr., E.C., Monteiro, J.L., Pinto, J.C., 2008. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. *Chem. Eng. Sci.* 63, 1542–1552. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.11.024>
- Singh, S.P., Singh, D., 2010. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14, 200–216. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017>
- Sootchiewcharn, N., Attanatho, L., Reubroycharoen, P., 2015. Biodiesel Production from Refined Palm Oil using Supercritical Ethyl Acetate in A Microreactor 79, 697–703. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.560>
- Visioli, L.J., de Castilhos, F., Cardozo-Filho, L., de Mello, B.T.F., da Silva, C., 2016. Production of esters from soybean oil deodorizer distillate in pressurized ethanol. *Fuel Process. Technol.* 149, 326–331. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.038>

5. DISCUSSÃO CONJUNTA ENTRE OS ARTIGOS

Além da discussão de resultados em cada um dos artigos presentes nesta Dissertação, faz-se necessário também uma discussão conjunta. A Tabela 3 apresenta uma comparação das etapas de desenvolvimento entre os artigos.

Tabela 3 – Comparação das etapas de desenvolvimento entre os artigos 1 e 2.

| | <i>Reação com óleo de Soja</i> | <i>Reação com óleo de Macaúba</i> |
|--|---|--|
| <i>Composição mássica do óleo</i> | Aproximadamente 100% TG | 51,68% FFA, 6,49% DG, 3,69% TG, 1,43% MG e 36,71% inertes (não esterificáveis) |
| <i>Experimentos cinéticos</i> | Realizados por Simões (2016), variando as condições entre: Temp = [250, 350] °C MeA:Óleo = [20:1, 60:1] mol %Cat (básico) = [2, 10] | Realizados por Ribeiro (2017), variando as condições entre: Temp = [225, 300] °C MeA:Óleo = [10:1, 40:1] mol %Cat (ácido) = [0, 10] |
| <i>Preparo de Amostra</i> | Similar | |
| <i>Análise Cromatográfica</i> | Similar. Porém, as amostras da reação com macaúba foram eluídas com aquecimento mais lento para obtenção de melhor resolução entre picos. | |
| <i>Reações consideradas</i> | 1) Interesterificação de TG com MeA; 2) Degradação térmica de TA e TG. | 1) Esterificação de FFA com MeA; 2) Interesterificação de TG, DG e MG com MeA; 3) Reação de acetatos de glicerina com ácido acético. |
| <i>Modelo operacional</i> | Batelada com retirada de amostra. Reações em dois estágios: sub-crítico e supercrítico total. | Batelada com retirada de amostra |
| <i>Resolução do sistema e otimização dos parâmetros.</i> | Método híbrido composto inicialmente pelo método estocástico <i>Particle Swarm Optimization</i> (PSO) e então a solução foi refinada com o algoritmo do tipo “ <i>trust-region-reflective</i> ” disponível na rotina interna do MatLab®, <i>lsqnonlin</i> . O sistema de EDO's foi resolvido através da rotina <i>ode15s</i> Limites de busca $EA = [10, 150]$ kJ mol ⁻¹ e $\ln(k_j^{Tref}) = [-10, 15]$ | |

Como mostrado na Tabela 3, as matérias-primas oleaginosas utilizadas apresentam grandes distinções, as quais aferem características específicas a seus sistemas reacionais. Enquanto o óleo de soja refinado dispõe de uma composição próxima à totalidade de triglicerídeos, o óleo de macaúba apresenta alto teor ácido, baixa composição de acilglicerídeos e uma parcela significativa de inertes e compostos não esterificáveis. Com isso, os sistemas com óleo de soja e macaúba apresentam como rotas principais para obtenção de FAME as reações de interesterificação e de esterificação, respectivamente.

5.1. Comparação entre os sistemas reacionais utilizando óleo de soja e de macaúba

5.1.1. Velocidade reacional: esterificação versus interesterificação

Como discutido no Capítulo 4, em mesmas condições energéticas, a esterificação de FFA apresenta velocidades reacionais maiores do que a interesterificação de acilgliceróis. Tal comparação é justificada devido a conversão à FAME pela esterificação se dar em uma única etapa e ao menor impedimento estérico dos ácidos graxos livres frente aos acilgliceróis, o que favorece as etapas de adsorção e dessorção nos sítios ativos do catalisador.

Comparando os sistemas reacionais com óleo de macaúba e óleo de soja, percebe-se que o primeiro alcança boas conversões no consumo de ácidos graxos e acilglicerídeos mesmo em condições energéticas mais brandas, como 225 °C e 250 °C; já o segundo apresenta baixas taxas reacionais e baixas conversões em elevados tempos de residência à 250 °C. Tal contraste pode ser explicado devido à pequena composição de acilglicerídeos presentes no óleo de macaúba, que em razões molares, de por exemplo, 20:1 (MeA:óleo) alcançam excessos relativos próximos à 1000:1 (MeA: acilglicerídeos), favorecendo as reações diretas e aumentando as taxas reacionais de interesterificação.

Com isso, conclui-se que a reação de esterificação com MeA apresenta vantagem energética, visto que alcança boas conversões mesmo em condições mais brandas de temperatura; e que o sistema de interesterificação com MeA necessita de temperaturas maiores ou de grandes excessos de reagentes para que alcançar conversões significativas.

5.1.2. Hipóteses reacionais: Supercrítico total e pré-supercrítico

O sistema reacional com macaúba, predominado pela esterificação de FFA, apresenta boas conversões em condições energéticas mais brandas, abaixo do ponto crítico do acetato de

metila, e tem suas taxas acrescidas de forma constante ao longo do período pré supercrítico total (entre o ponto crítico do reagente prioritário e o ponto crítico da mistura). Com isso, tomou-se como hipótese que as reações ocorrem em fase líquida, a qual coexiste, dependendo da temperatura do meio, com uma fase de vapor superaquecido ou uma fase supercrítica rica em acetato de metila.

Como discutido no Capítulo 3, há uma descontinuidade no perfil de velocidade reacional com o aumento de temperatura para o sistema de interesterificação do óleo de soja, indicando que a partir de determinadas condições há um maior favorecimento energético à reação de interesterificação de acilgliceróis com acetato de metila. A fim de representar essa alteração, tomou-se como hipótese que as reações ocorrem em duas etapas: uma etapa pré-supercrítico total, como explicada anteriormente, e outra etapa durante o período supercrítico total. Nesta etapa, sugere-se que há condições energéticas suficientes para que toda a mistura seja solubilizada pela fase supercrítica, fazendo com que haja grandes alterações em suas propriedades físico-químicas, favorecendo a reação.

Por observação nos dados cinéticos obtidos e através de evidências na literatura (KUSDIANA; SAKA, 2001), atribuiu-se como condição supercrítica total para o sistema reacional com óleo de soja a temperatura de 290 °C. Como as reações eram conduzidas com grandes excessos de MeA, as pressões para essa temperatura se mantiveram bem acima da pressão crítica do acetato de metila puro, não se tornando impeditiva para tal condição. Para o sistema reacional com óleo de macaúba, como não é observado um abrupto aumento nas taxas reacionais com o acréscimo de temperatura, sugere-se que sua composição e a formação de ácido acético elevam o ponto crítico da mistura para temperaturas acima de 300 °C.

5.1.3. Quantificação da fração mássica complementar: degradação térmica ou inertes

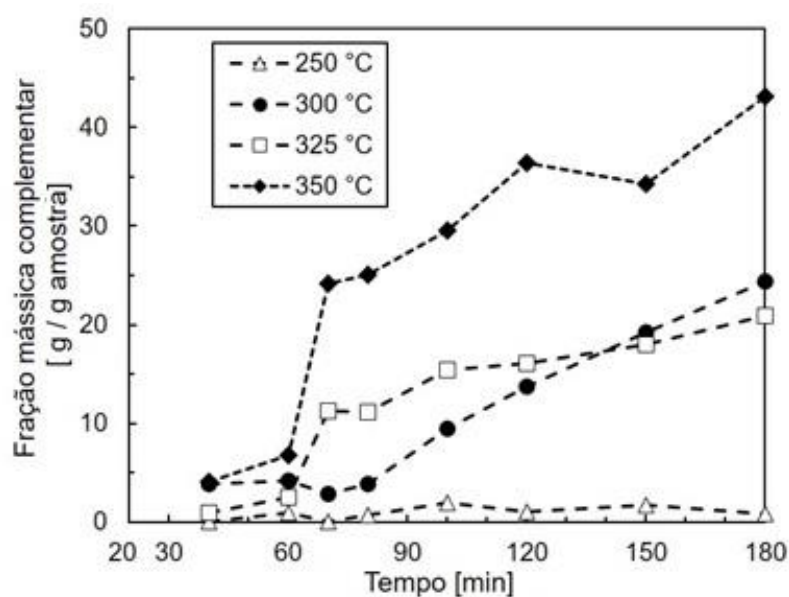
Como mostrado na Tabela 3, o método de preparo de amostra e quantificação para os sistemas cinéticos envolvendo os óleos de macaúba e de soja apresentam semelhanças. Após a etapa de rotaevaporação, a massa de não voláteis resultante é analisada por cromatografia gasosa. Os compostos reacionais são identificados através da comparação e do reconhecimento pelos tempos de retenção e quantificados através do método de fator de resposta relativo (os métodos e exemplos de cromatogramas estão dispostos nos artigos apresentados neste trabalho). Com todos os principais reagentes, intermediários e produtos identificados é possível quantificar a fração mássica complementar a fim de melhor compreender o sistema e, através da conservação de massa, medir a existência de outros compostos.

Devido às operações experimentais seguidas neste trabalho, a fração mássica complementar pode ser composta:

- pela massa de compostos não-voláteis cujos picos cromatográficos não são reconhecidos, nem comparáveis aos tempos de retenção dos compostos principais dos sistemas reacionais, como por exemplo, multi-picos característicos de sujidades e/ou inertes;
- por componentes com alto peso molecular que estão presentes na amostra não volátil (após o processo de rotaevaporação), porém não são vaporizados pela temperatura de injeção, 390 °C, e não são carregadas pelo gás de arraste para a coluna cromatográfica.

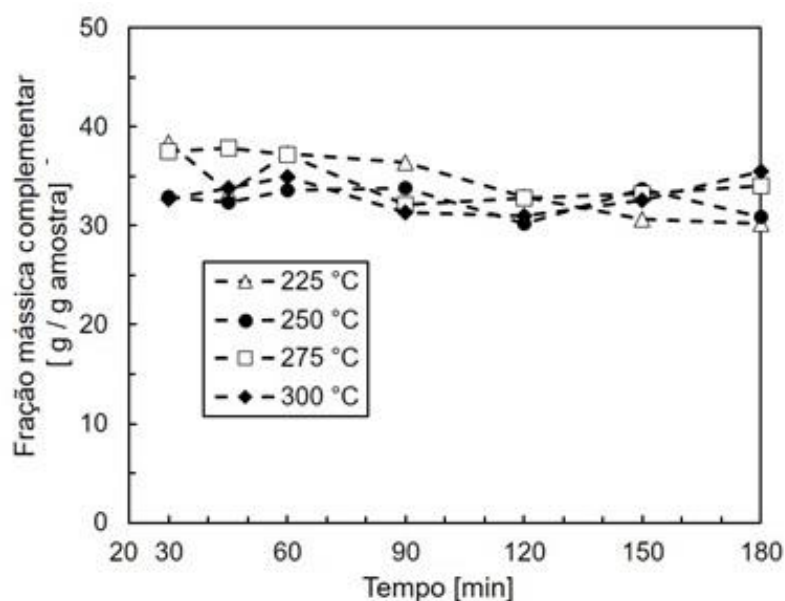
Para a reação com óleo de soja, a fração mássica complementar apresenta um perfil crescente com o aumento do tempo de residência e de temperatura, como pode ser visto pela Figura 11, indicando que há favorecimento na formação de compostos mais pesados em condições energéticas mais severas. Tal comportamento é compatível com reações de degradação térmica descritas na literatura para sistemas reacionais com acilglicerídeos, sendo as rotas de craqueamento e a polimerização as mais comuns. Com isso, para as reações com óleo de soja se tomou como hipótese a degradação térmica através da polimerização do principal reagente, os triglicerídeos.

Figura 11 – Perfil experimental da fração mássica complementar para a reação com óleo de soja, razão molar 40:1(MeA:óleo), concentração de catalisador de 5% (m/m) em diferentes temperaturas.



Para a reação com óleo de macaúba, o perfil da fração mássica complementar apresenta constância ao longo do tempo e com as mudanças nas variáveis operacionais, além de apresentar valor similar ao encontrado para a fração mássica complementar de 36,71% para o óleo in natura, como pode ser visto pela Figura 12. Essa tendência é compatível à presença de compostos inertes no meio, proporcionada pela diversificada composição do óleo não refinado e não comestível de macaúba. Com isso, para as amostras do sistema reacional com óleo de macaúba a fração mássica complementar foi tomada como sendo referentes a de compostos inertes. Devido aos perfis constantes encontrados, as baixas concentrações de acilgliceróis e as condições mais brandas (temperaturas abaixo de 300 °C), as reações de degradação térmica foram desconsideradas.

Figura 12 – Perfil experimental da fração mássica complementar para a reação com óleo de macaúba, razão molar 20:1(MeA:óleo), concentração de catalisador de 5% (m/m) em diferentes temperaturas.



6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposta a modelagem cinética para o sistema supercrítico com catálise heterogênea da reação de produção de ésteres metílicos de ácidos graxos utilizando acetato de metila. Parâmetros cinéticos foram estimados para a reação de óleo de soja com acetato de metila catalisada por óxido misto de Ca-Mg-Al e para a reação de óleo de macaúba com acetato de metila catalisada por γ alumina.

As amostras reacionais para os sistemas com óleo de soja e macaúba foram avaliadas e quantificadas conforme o método analítico desenvolvido, o qual se baseia na adição de padrão interno e nos valores de fator de resposta relativo em relação ao componente a ser analisado.

Um código utilizando o software MatLab® foi implementado para resolver o sistema de otimização dos parâmetros. Foi estabelecida uma estratégia híbrida de otimização, utilizando inicialmente o método estocástico do tipo Enxame de Partículas em conjunto com o refinamento da região ótima através do método determinístico com o algoritmo do tipo “*trust-region-reflective*” disponível na rotina interna do MatLab®, *lsqnonlin*. Como integrador, foi utilizada a rotina fechada do pacote MatLab®, *ode15s*. O algoritmo utilizado foi eficiente e robusto para a realização deste trabalho.

Para o sistema reacional com óleo de soja, pode-se concluir que:

- O processo apresenta duas etapas, pré-supercrítico total e supercrítico total, onde cada uma apresenta características cinéticas distintas;
- As hipóteses de degradação de triacetina e de triglicerídeo são fundamentais para o ajuste do modelo, indicando a grande influência dessas reações paralelas para obtenção de rendimentos ótimos nas condições experimentais estudadas;
- O uso de catalisador heterogêneo foi indispensável para se obter melhores conversões reacionais, reduzindo a energia de ativação da reação inicial e diminuindo a necessidade de excesso de acetato de metila.

Para o sistema reacional com óleo de macaúba, pode-se concluir que:

- Há a coexistência dos sistemas reacionais de esterificação dos ácidos graxos livres e da interesterificação dos acilgliceróis (TG, DG e MG). A esterificação apresenta maiores taxas de conversão e, devido ao alto teor de acidez no óleo in-natura, é a principal rota para obtenção de ésteres metílicos, atingindo cerca de 85% do FAME gerado. Embora a matéria-prima apresente baixas concentrações de acilgliceróis, a reação de interesterificação é relevante ao sistema, sendo responsável por cerca de 15% do FAME gerado;

- O sistema reacional fechado entre o óleo e acetato de metila é fortemente influenciado pelo equilíbrio químico. Com o progresso da esterificação, o ácido acético produzido por esterificação tende a permanecer em fase líquida, uma vez que é menos volátil que o reagente em excesso, acetato de metila, favorecendo a reação inversa e resultando no não consumo total de FFA. Para a interesterificação, as baixas concentrações de acilgliceróis e os altos excessos relativos de MeA minimizam a influência do equilíbrio químico e ressaltam a influência da diluição para a reação;

- A geração de triacetina unicamente pela interesterificação de triglicerídeos é improvável, uma vez que desrespeitaria a lei de conservação mássica. Com isso, a hipótese de ocorrência de reações paralelas entre os acetatos de glicerina (DA e MA) e o ácido acético formado pela reação de esterificação se tornou aceitável, ajustando bem os dados experimentais.

Além do mais, a modelagem cinética para ambos os sistemas representou bem os dados experimentais como pode ser notado pelo bom ajuste dos dados não utilizados para a estimação dos parâmetros.

6.1. Sugestões para trabalhos futuros

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, ficam como sugestão para futuros trabalhos:

- Através dos modelos gerados, simular e otimizar estratégias de operação que visem maximizar a produção de ésteres metílicos.
- Realizar experimentos cinéticos com catalisadores com maior volume de poros para que seja possível a estimação de parâmetros mais detalhada, visando o modelo de difusão na superfície do catalisador.

7. BIBLIOGRAFIA

- ABBASZAADEH, A. ET AL. Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, 2012.
- ALESSIO, C. et al. Kinetics of methyl esters production with dimethyl carbonate over niobium phosphate. *Energy Conversion and Management*, v. 151, n. July, p. 670–680, 2017.
- ARANSIOLA, E. F. ET AL. A review of current technology for biodiesel production : State of the art. *Biomass and Bioenergy*, v. 61, p. 276–297, 2013.
- B. FREEDMAN, R.O. BUTTERFIELD, E.H. PRYDE. Transesterification kinetics of soybean. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 1, n. 63, p. 1375–1380, 1986.
- BATTISTEL, E. et al. Co-production of butyrate methyl ester and triacetyl glycerol from tributyrin and methyl acetate. *Applied Catalysis A: General*, v. 394, n. 1–2, p. 149–157, fev. 2011.
- BOURNAY, L. et al. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*, v. 106, n. 1–4, p. 190–192, out. 2005.
- 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.
- 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, 2011a.
- CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 5, p. 1702–1709, maio 2011b.
- CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. Corrigendum to ““ Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production ””. v. 196, p. 8947, 2012.

- CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. Methanol-enhanced chemical transesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Fuel*, v. 106, n. 865, p. 869–872, 2013.
- CELANTE, D.; SCHENKEL, J. V. D.; DE CASTILHOS, F. Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide. *Fuel*, v. 212, n. July 2017, p. 101–107, 2018.
- DHAR, A.; KEVIN, R.; AGARWAL, A. K. Production of biodiesel from high-FFA neem oil and its performance, emission and combustion characterization in a single cylinder DIC1 engine. *Fuel Processing Technology*, v. 97, p. 118–129, 2012.
- DONÁ, G. et al. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 605–610, 2013.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária (Brasil). Biodiesel: Desafios e oportunidades. 2014. Brasília. ISSN 2177-4447. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1005874/1/cot08.pdf>>. Acesso em: Abr. 2017.
- ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 9, p. 3787–3809, out. 2011.
- FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. Continuous production of biodiesel under supercritical methyl acetate conditions: Experimental investigation and kinetic model. *Bioresource Technology*, v. 241, p. 720–725, 2017.
- GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Bioresource Technology Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate. *Bioresource Technology*, v. 131, p. 47–52, 2013.
- GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Effect of additives to supercritical methyl acetate on biodiesel production ☆. *Fuel Processing Technology*, v. 125, p. 114–118, 2014.
- GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, n. 2015, p. 712–725, 2015.
- H. NOUREDDINI, D. Z. Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 74, p. 1457–1463, 1997.

- KISS, F. E.; JOVANOVIĆ, M.; BOŠKOVIĆ, G. C. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 10, p. 1316–1320, out. 2010.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. VAN; KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook*. AOCS. 2005.
- KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. v. 80, 2001.
- LEE, J. S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 19, p. 7191–7200, 2010.
- LÔBO, I.; FERREIRA, S.; CRUZ, R. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.
- LOURINHO, G.; BRITO, P. Advanced biodiesel production technologies: novel developments. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, p. 287–316, 2014.
- MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted transesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Fuel Processing Technology*, v. 116, p. 241–249, 2013.
- MARX, S. Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review. *Fuel Processing Technology*, v. 151, p. 139–147, 2016.
- MEHER, L.C., VIDYA SAGAR, D., NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v. 10, p. 248–268, 2006.
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. Transesterification, Some Applications and Biodiesel Production. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 1, p. 63–73, 2013.
- MOSER, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant*, v. 45, n. 3, p. 229–266, 2009.
- PARK, J.-Y. et al. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. *Renewable Energy*, v. 35, n. 3, p. 614–618, mar. 2010.
- PINTO, A. C. . ET AL. Biodiesel: An Overview. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6B, p. 1313–1330, 2005.

- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, n. 1, p. 475–493, 2013.
- RIBEIRO, J., Celante, D., Simões, S.S., Bassaco, M.M., da Silva, C., de Castilhos, F., 2017. Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate. *Fuel* 200, 499–505., 2017.
- RIBEIRO, J. Avaliação da interesterificação catalítica do óleo de macaúba com acetato de metila. 82 pgs. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 2017. Universidade Federal de Santa Maria, 2017.
- ROBLES-MEDINA, A. ET AL. Biocatalysis : Towards ever greener biodiesel production. *Biotechnology Advances*, v. 27, n. 4, p. 398–408, 2009.
- SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 63, p. 62–92, 2016.
- SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. *Fuel*, v. 88, n. 7, p. 1307–1313, 2009.
- SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 9, p. 4732–4745, 2011.
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, v. 87, n. 12, p. 2355–2373, set. 2008.
- SIMÕES, S. Produção catalítica de biodiesel de soja sem glicerol 95 pgs. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 2016. Universidade Federal de Santa Maria, 2016.
- SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 200–216, jan. 2010.

- TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 3, p. 965–969, 2010.
- TESSER, R. et al. Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 21, p. 7978–7982, out. 2005.
- USAI, E. M. et al. Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 20, p. 7707–7712, out. 2010.
- WEC. World Energy Council Report. *World Energy Resources.*, v. 1, p. 468, 2016.
- XU, Y.; DU, W.; LIU, D. Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 32, n. 5–6, p. 241–245, mar. 2005.
- ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 6, p. 770–777, 2009.
- ZENG, D.; YANG, L.; FANG, T. Process optimization, kinetic and thermodynamic studies on biodiesel production by supercritical methanol transesterification with CH₃ONa catalyst. *Fuel*, v. 203, p. 739–748, 2017.
- ZHANG, L. et al. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 21, p. 8144–8150, 2010

ANEXOS

ANEXO A – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES HETEROGÊNEAS E SUPERCRÍTICAS COM ÓLEO DE SOJA

Os experimentos reacionais com óleo de soja (*E.S.*), S1 a S13, foram previamente realizados por Simões (2016) variando a temperatura, *T*, razão molar entre acetato de metila e óleo, *MeA:O*, e a concentração mássica de catalisador, % *Cat*. Na Tabela A1 são apresentadas as 14 condições experimentais estudadas neste trabalho.

Tabela A1 – Condições experimentais para as reações com óleo de soja.

| | <i>S1</i> | <i>S2</i> | <i>S3</i> | <i>S4</i> | <i>S5</i> | <i>S6</i> | <i>S7</i> | <i>S8</i> | <i>S9</i> | <i>S10</i> | <i>S11</i> | <i>S12</i> | <i>S13</i> | <i>S14</i> |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| T. [°C] | 250 | 300 | 350 | 325 | 300 | 300 | 325 | 325 | 300 | 300 | 325 | 325 | 200 | 300 |
| % Cat. | 5 | 5 | 5 | 5 | 2 | 10 | 2 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 0 |
| MeA:O | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 60 | 20 | 60 | 20 | 40 | 40 |

Os dados experimentais de frações mássicas para a reação de óleo de soja com acetato de metila estão apresentados nas Tabelas A2 – A7.

Tabela A2 – Fração mássica de triacetina [%] - (*E.S.*).

| Tempo [min] | 40 | 60 | 70 | 80 | 100 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| <i>S1</i> | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,27 | 1,03 | 2,01 |
| <i>S2</i> | 0,14 | 0,54 | 1,66 | 3,31 | 5,77 | 6,58 | 7,14 | 7,08 |
| <i>S3</i> | 0,76 | 3,55 | 6,47 | 6,47 | 5,47 | 4,07 | 3,64 | 2,35 |
| <i>S4</i> | 0,23 | 1,89 | 4,31 | 6,09 | 7,78 | 7,55 | 8,54 | 7,85 |
| <i>S5</i> | 0,00 | 0,00 | 0,15 | 0,44 | 1,10 | 2,31 | 3,34 | 3,51 |
| <i>S6</i> | 0,22 | 0,86 | 1,51 | 2,16 | 2,40 | 2,65 | 3,89 | 3,97 |
| <i>S7</i> | 0,04 | 0,14 | 1,28 | 2,73 | 3,72 | 5,43 | 5,98 | 6,99 |
| <i>S8</i> | 0,47 | 0,78 | 3,20 | 4,59 | 4,33 | 4,03 | 3,57 | 3,15 |
| <i>S9</i> | 0,24 | 0,47 | 1,67 | 2,39 | 3,44 | 4,71 | 6,17 | 6,69 |
| <i>S10</i> | 0,15 | 0,25 | 0,88 | 1,95 | 2,69 | 3,35 | 4,78 | 4,31 |
| <i>S11</i> | 0,42 | 2,09 | 3,76 | 4,86 | 5,96 | 6,50 | 5,06 | 6,23 |
| <i>S12</i> | 0,64 | 1,24 | 2,87 | 3,35 | 3,69 | 3,69 | 3,13 | 2,83 |
| <i>S13</i> | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| <i>S14</i> | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 0,19 | 0,45 |

Tabela A3 – Fração mássica de ésteres metílicos de ácido graxo [%] - (E.S).

| Tempo [min] | 40 | 60 | 70 | 80 | 100 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>S1</i> | 1,86 | 2,37 | 3,45 | 5,36 | 8,16 | 14,12 | 26,70 | 36,41 |
| <i>S2</i> | 9,09 | 16,91 | 30,46 | 42,55 | 50,86 | 63,04 | 59,97 | 62,16 |
| <i>S3</i> | 16,64 | 44,21 | 58,27 | 62,68 | 60,06 | 56,23 | 58,59 | 52,42 |
| <i>S4</i> | 15,10 | 34,66 | 50,75 | 62,96 | 67,78 | 66,85 | 67,29 | 65,36 |
| <i>S5</i> | 2,78 | 5,37 | 7,59 | 13,02 | 19,13 | 33,61 | 40,29 | 50,80 |
| <i>S6</i> | 17,97 | 30,96 | 43,94 | 49,25 | 53,87 | 58,48 | 60,37 | 64,10 |
| <i>S7</i> | 3,39 | 5,25 | 20,37 | 34,25 | 41,65 | 51,41 | 52,90 | 58,87 |
| <i>S8</i> | 19,44 | 32,60 | 54,56 | 63,25 | 65,81 | 67,97 | 61,97 | 66,11 |
| <i>S9</i> | 7,64 | 14,85 | 28,15 | 34,35 | 42,12 | 48,18 | 57,15 | 61,18 |
| <i>S10</i> | 13,08 | 18,16 | 29,12 | 41,18 | 45,60 | 49,93 | 57,62 | 57,05 |
| <i>S11</i> | 12,06 | 26,58 | 41,10 | 49,58 | 58,07 | 60,70 | 57,71 | 57,43 |
| <i>S12</i> | 22,32 | 32,32 | 50,30 | 53,67 | 56,63 | 59,07 | 55,68 | 54,13 |
| <i>S13</i> | 0,22 | 0,24 | 0,26 | 0,19 | 0,45 | 0,28 | 0,43 | 0,57 |
| <i>S14</i> | 2,26 | 1,41 | 1,95 | 2,36 | 3,49 | 5,96 | 10,73 | 16,29 |

Tabela A4 – Fração mássica de diacetilmonoglicerídeos [%] - (E.S).

| Tempo [min] | 40 | 60 | 70 | 80 | 100 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>S1</i> | 0,59 | 0,58 | 0,84 | 1,17 | 1,30 | 4,16 | 8,33 | 10,06 |
| <i>S2</i> | 2,32 | 3,55 | 8,11 | 9,76 | 11,59 | 10,55 | 9,45 | 2,46 |
| <i>S3</i> | 4,05 | 8,46 | 6,37 | 5,17 | 3,96 | 2,91 | 2,99 | 1,68 |
| <i>S4</i> | 3,65 | 9,19 | 11,20 | 10,03 | 7,30 | 7,19 | 5,69 | 5,41 |
| <i>S5</i> | 0,00 | 0,24 | 1,70 | 3,22 | 5,60 | 9,92 | 11,33 | 12,39 |
| <i>S6</i> | 2,65 | 5,42 | 8,19 | 8,34 | 8,10 | 7,87 | 7,70 | 4,83 |
| <i>S7</i> | 0,00 | 1,02 | 4,24 | 8,08 | 8,46 | 9,52 | 8,10 | 7,55 |
| <i>S8</i> | 3,56 | 6,11 | 8,53 | 6,45 | 5,96 | 3,61 | 2,96 | 1,56 |
| <i>S9</i> | 1,73 | 3,47 | 6,60 | 7,68 | 8,63 | 8,90 | 9,97 | 8,40 |
| <i>S10</i> | 2,96 | 4,06 | 7,02 | 10,67 | 11,63 | 13,43 | 12,75 | 11,53 |
| <i>S11</i> | 2,50 | 6,40 | 8,17 | 7,99 | 7,82 | 6,12 | 4,32 | 3,29 |
| <i>S12</i> | 5,55 | 7,38 | 11,45 | 12,47 | 11,63 | 11,10 | 8,95 | 8,24 |
| <i>S13</i> | 0,04 | 0,04 | 0,07 | 0,03 | 0,00 | 0,02 | 0,10 | 0,09 |
| <i>S14</i> | 0,12 | 0,08 | 0,15 | 0,34 | 0,51 | 1,02 | 2,91 | 4,91 |

Tabela A5 – Fração mássica de monoacetildiglicerídeos [%] - (E.S).

| Tempo [min] | 40 | 60 | 70 | 80 | 100 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>S1</i> | 2,02 | 4,15 | 6,61 | 9,17 | 14,76 | 18,16 | 25,56 | 22,11 |
| <i>S2</i> | 16,00 | 26,68 | 27,99 | 24,44 | 15,69 | 5,70 | 4,06 | 3,78 |
| <i>S3</i> | 21,35 | 19,81 | 3,30 | 0,63 | 0,93 | 0,44 | 0,51 | 0,39 |
| <i>S4</i> | 31,41 | 31,21 | 17,18 | 8,43 | 1,72 | 1,92 | 0,49 | 0,48 |
| <i>S5</i> | 6,03 | 14,16 | 22,00 | 32,29 | 38,61 | 33,40 | 27,88 | 19,46 |
| <i>S6</i> | 22,23 | 25,60 | 28,98 | 22,72 | 17,29 | 11,85 | 7,09 | 1,56 |
| <i>S7</i> | 6,58 | 11,04 | 25,61 | 30,19 | 24,86 | 16,32 | 9,18 | 5,35 |
| <i>S8</i> | 20,75 | 27,31 | 16,58 | 5,16 | 3,32 | 1,10 | 0,47 | 0,52 |
| <i>S9</i> | 14,32 | 26,20 | 28,50 | 28,15 | 25,61 | 19,38 | 13,52 | 7,58 |
| <i>S10</i> | 21,29 | 32,14 | 28,61 | 30,05 | 24,83 | 18,25 | 11,91 | 9,71 |
| <i>S11</i> | 21,32 | 23,45 | 17,77 | 13,88 | 9,99 | 3,72 | 1,65 | 0,31 |
| <i>S12</i> | 29,43 | 31,17 | 22,37 | 15,68 | 10,93 | 8,13 | 5,86 | 5,55 |
| <i>S13</i> | 0,48 | 0,73 | 0,89 | 0,69 | 1,46 | 0,93 | 1,17 | 1,49 |
| <i>S14</i> | 6,44 | 4,77 | 8,25 | 11,35 | 14,80 | 21,63 | 29,67 | 36,28 |

Tabela A6 – Fração mássica de triglicerídeos [%] - (E.S).

| Tempo [min] | 40 | 60 | 70 | 80 | 100 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>S1</i> | 95,81 | 91,93 | 89,38 | 83,56 | 73,79 | 62,22 | 36,64 | 28,65 |
| <i>S2</i> | 68,60 | 48,15 | 28,99 | 16,09 | 6,69 | 0,42 | 0,21 | 0,14 |
| <i>S3</i> | 53,09 | 17,25 | 1,46 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| <i>S4</i> | 48,62 | 20,54 | 5,30 | 1,33 | 0,00 | 0,43 | 0,00 | 0,00 |
| <i>S5</i> | 89,15 | 78,44 | 66,36 | 49,94 | 28,27 | 11,80 | 7,10 | 0,49 |
| <i>S6</i> | 53,22 | 33,75 | 14,29 | 9,42 | 6,23 | 3,03 | 0,37 | 0,00 |
| <i>S7</i> | 88,17 | 82,30 | 45,23 | 23,63 | 12,10 | 4,31 | 1,36 | 0,40 |
| <i>S8</i> | 49,37 | 25,69 | 8,74 | 0,92 | 0,43 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| <i>S9</i> | 75,23 | 53,60 | 33,45 | 26,03 | 17,48 | 9,62 | 4,45 | 1,33 |
| <i>S10</i> | 61,15 | 45,10 | 31,40 | 12,88 | 7,55 | 3,46 | 0,94 | 0,54 |
| <i>S11</i> | 60,57 | 40,60 | 13,24 | 7,66 | 2,07 | 0,12 | 0,00 | 0,00 |
| <i>S12</i> | 38,57 | 24,35 | 6,74 | 2,30 | 0,81 | 0,27 | 0,00 | 0,00 |
| <i>S13</i> | 96,76 | 99,12 | 99,58 | 97,34 | 97,40 | 99,91 | 96,08 | 99,12 |
| <i>S14</i> | 90,77 | 86,64 | 74,89 | 68,14 | 61,45 | 53,62 | 41,55 | 28,86 |

Tabela A7 – Fração mássica de compostos degradados a partir de triglicérideos [%] - (E.S).

| Tempo [min] | 40 | 60 | 70 | 80 | 100 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| S1 | 0,00 | 0,97 | 0,00 | 0,74 | 2,00 | 1,08 | 1,74 | 0,77 |
| S2 | 3,86 | 4,17 | 2,80 | 3,86 | 9,41 | 13,72 | 19,18 | 24,38 |
| S3 | 4,11 | 6,72 | 24,14 | 25,05 | 29,58 | 36,36 | 34,27 | 43,16 |
| S4 | 0,99 | 2,51 | 11,27 | 11,16 | 15,41 | 16,06 | 18,00 | 20,90 |
| S5 | 2,05 | 1,80 | 2,21 | 1,09 | 7,30 | 8,96 | 10,06 | 14,26 |
| S6 | 3,72 | 3,40 | 3,09 | 8,12 | 12,12 | 16,12 | 20,57 | 25,53 |
| S7 | 1,82 | 0,25 | 3,29 | 1,13 | 9,21 | 13,01 | 22,49 | 20,84 |
| S8 | 6,41 | 7,51 | 8,39 | 19,63 | 20,16 | 23,29 | 31,03 | 28,66 |
| S9 | 0,84 | 1,41 | 1,64 | 1,40 | 2,72 | 9,21 | 8,74 | 14,83 |
| S10 | 1,38 | 0,29 | 2,97 | 3,28 | 7,70 | 11,58 | 12,00 | 16,86 |
| S11 | 3,13 | 0,88 | 15,96 | 16,03 | 16,10 | 22,84 | 31,26 | 32,74 |
| S12 | 3,49 | 3,55 | 6,27 | 12,53 | 16,31 | 17,74 | 26,39 | 29,24 |
| S13 | 2,51 | 0,00 | 0,00 | 1,75 | 0,69 | 0,00 | 2,22 | 0,00 |
| S14 | 0,41 | 7,10 | 14,75 | 17,81 | 19,75 | 17,73 | 14,94 | 13,21 |

ANEXO B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES HETEROGÊNEAS E SUPERCRÍTICAS COM ÓLEO DE MACAÚBA

Os experimentos reacionais com óleo de macaúba (*E.M*), M1 a M14, foram previamente realizados por Ribeiro (2017)(RIBEIRO, 2017)(RIBEIRO, 2017)(RIBEIRO, 2017) variando a temperatura, *T*, razão molar entre acetato de metila e óleo, *MeA:O*, e a concentração mássica de catalisador, % *Cat*. Na Tabela B1 são apresentadas as 14 condições experimentais estudadas neste trabalho.

Tabela B1 – Condições experimentais para as reações com óleo de macaúba.

| | <i>M1</i> | <i>M2</i> | <i>M3</i> | <i>M4</i> | <i>M5</i> | <i>M6</i> | <i>M7</i> | <i>M8</i> | <i>M9</i> | <i>M10</i> | <i>M11</i> | <i>M12</i> | <i>M13</i> | <i>M14</i> |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| T. [°C] | 275 | 250 | 225 | 300 | 300 | 300 | 275 | 250 | 250 | 225 | 300 | 300 | 250 | 300 |
| % Cat. | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | 2 | 2 | 10 | 2 | 10 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| MeA:O | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 40 | 20 | 20 | 40 | 10 | 40 | 20 | 20 |

Os dados experimentais de frações mássicas para a reação de óleo de macaúba com acetato de metila estão apresentados nas Tabelas B2 – B13.

Tabela B2 – Fração mássica de monoacetina [%] - (*E.M*).

| Tempo [min] | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| <i>M1</i> | 0,00 | 0,00 | 0,32 | 0,25 | 0,21 | 0,30 | 0,31 |
| <i>M2</i> | 0,00 | 0,08 | 0,33 | 0,47 | 0,37 | 0,26 | 0,34 |
| <i>M3</i> | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,35 | 0,21 | 0,23 | 0,28 |
| <i>M4</i> | 0,28 | 0,14 | 0,29 | 0,31 | 0,24 | 0,26 | 0,32 |
| <i>M5</i> | 0,17 | 0,18 | 0,26 | 0,28 | 0,14 | 0,38 | 0,28 |
| <i>M6</i> | 0,08 | 0,18 | 0,65 | 0,86 | 0,79 | 0,80 | 0,73 |
| <i>M7</i> | 0,00 | 0,13 | 0,27 | 0,13 | 0,10 | 0,13 | 0,13 |
| <i>M8</i> | 0,39 | 0,27 | 0,38 | 0,28 | 0,12 | 0,26 | 0,18 |
| <i>M9</i> | 0,00 | 0,00 | 0,23 | 0,14 | 0,28 | 0,21 | 0,36 |
| <i>M10</i> | 0,00 | 0,18 | 0,24 | 0,17 | 0,21 | 0,21 | 0,19 |
| <i>M11</i> | 0,13 | 0,11 | 0,09 | 0,11 | 0,11 | 0,15 | 0,12 |
| <i>M12</i> | 0,00 | 0,03 | 0,05 | 0,07 | 0,08 | 0,06 | 0,07 |
| <i>M13</i> | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,11 | 0,16 | 0,17 | 0,19 |
| <i>M14</i> | 0,00 | 0,10 | 0,00 | 0,40 | 0,67 | 0,65 | 0,65 |

Tabela B3 – Fração mássica de diacetina [%] - (*E.M.*).

| Tempo [min] | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| M1 | 0,00 | 0,00 | 1,05 | 1,18 | 1,26 | 1,15 | 1,20 |
| M2 | 0,00 | 0,23 | 0,56 | 1,17 | 1,13 | 1,13 | 1,24 |
| M3 | 0,00 | 0,00 | 0,12 | 0,60 | 0,99 | 1,19 | 1,15 |
| M4 | 0,61 | 1,02 | 1,16 | 1,20 | 1,30 | 1,35 | 1,28 |
| M5 | 0,77 | 1,13 | 0,66 | 1,24 | 1,07 | 0,94 | 1,12 |
| M6 | 0,16 | 0,73 | 1,18 | 1,17 | 1,06 | 1,27 | 1,27 |
| M7 | 0,00 | 0,31 | 0,91 | 0,84 | 0,99 | 1,03 | 1,00 |
| M8 | 0,33 | 0,52 | 0,89 | 0,97 | 1,19 | 1,09 | 1,12 |
| M9 | 0,12 | 0,09 | 0,27 | 0,71 | 1,05 | 1,15 | 1,08 |
| M10 | 0,00 | 0,19 | 0,16 | 0,55 | 0,85 | 0,69 | 0,78 |
| M11 | 0,12 | 0,75 | 1,16 | 1,17 | 1,02 | 1,16 | 1,07 |
| M12 | 0,20 | 0,13 | 1,09 | 0,78 | 0,88 | 1,07 | 1,06 |
| M13 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,08 | 0,11 | 0,13 | 0,39 |
| M14 | 0,00 | 0,00 | 0,19 | 0,82 | 1,66 | 1,82 | 1,73 |

Tabela B4 – Fração mássica de triacetina [%] - (*E.M.*).

| Tempo [min] | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| M1 | 0,00 | 0,24 | 1,63 | 2,23 | 2,41 | 2,37 | 1,84 |
| M2 | 0,15 | 0,69 | 1,27 | 1,95 | 2,37 | 2,20 | 2,31 |
| M3 | 0,00 | 0,14 | 0,42 | 1,21 | 1,79 | 2,08 | 2,21 |
| M4 | 1,23 | 1,79 | 2,31 | 2,44 | 2,47 | 2,28 | 2,27 |
| M5 | 1,62 | 2,00 | 1,63 | 2,41 | 2,58 | 2,46 | 3,13 |
| M6 | 0,59 | 1,45 | 2,24 | 2,54 | 2,52 | 2,46 | 2,52 |
| M7 | 0,52 | 1,01 | 2,04 | 2,51 | 2,67 | 3,53 | 3,05 |
| M8 | 1,39 | 1,76 | 2,31 | 2,39 | 2,81 | 2,49 | 2,66 |
| M9 | 0,26 | 0,77 | 0,92 | 1,62 | 2,27 | 2,38 | 2,32 |
| M10 | 0,21 | 1,27 | 1,49 | 1,75 | 2,34 | 2,46 | 2,39 |
| M11 | 1,00 | 1,69 | 2,25 | 2,40 | 2,21 | 2,44 | 2,38 |
| M12 | 0,41 | 1,16 | 2,13 | 2,21 | 2,51 | 2,46 | 2,55 |
| M13 | 0,07 | 0,08 | 0,22 | 0,55 | 0,90 | 1,09 | 1,37 |
| M14 | 0,00 | 0,37 | 1,05 | 1,83 | 2,48 | 2,57 | 2,57 |

Tabela B5 – Fração mássica de ácidos graxos livres [%] - (E.M).

| Tempo [min] | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| M1 | 51,04 | 46,84 | 17,82 | 8,05 | 8,01 | 8,07 | 7,59 |
| M2 | 50,01 | 37,39 | 20,79 | 10,48 | 7,94 | 8,35 | 9,01 |
| M3 | 50,87 | 50,75 | 38,91 | 21,85 | 11,82 | 8,52 | 7,57 |
| M4 | 17,84 | 13,20 | 6,37 | 7,41 | 7,67 | 7,71 | 7,48 |
| M5 | 16,76 | 9,96 | 7,87 | 7,79 | 8,60 | 8,33 | 6,69 |
| M6 | 31,72 | 20,96 | 8,37 | 7,83 | 7,84 | 7,79 | 8,12 |
| M7 | 33,30 | 25,49 | 10,62 | 8,52 | 8,72 | 8,30 | 8,48 |
| M8 | 21,51 | 17,63 | 10,41 | 8,61 | 6,92 | 8,88 | 9,21 |
| M9 | 51,42 | 45,59 | 28,31 | 15,81 | 9,14 | 7,48 | 8,01 |
| M10 | 48,51 | 43,16 | 22,34 | 13,74 | 8,69 | 7,93 | 7,66 |
| M11 | 26,66 | 17,29 | 12,12 | 11,64 | 11,30 | 9,01 | 8,66 |
| M12 | 43,11 | 18,99 | 7,79 | 5,06 | 5,20 | 6,71 | 5,85 |
| M13 | 49,68 | 47,93 | 47,60 | 28,19 | 20,36 | 16,71 | 12,99 |
| M14 | 45,38 | 34,63 | 18,60 | 7,40 | 4,90 | 5,85 | 6,51 |

Tabela B6 – Fração mássica de ésteres metílicos de ácidos graxos [%] - (E.M).

| Tempo [min] | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| M1 | 0,00 | 6,41 | 34,55 | 49,68 | 51,39 | 50,66 | 51,80 |
| M2 | 4,73 | 15,22 | 31,89 | 45,60 | 51,55 | 50,47 | 50,75 |
| M3 | 1,26 | 4,23 | 11,33 | 30,46 | 42,91 | 48,87 | 51,21 |
| M4 | 35,96 | 40,63 | 49,20 | 53,01 | 53,82 | 53,01 | 50,58 |
| M5 | 37,41 | 43,68 | 54,45 | 54,51 | 53,81 | 53,89 | 52,05 |
| M6 | 18,14 | 31,50 | 47,12 | 52,44 | 52,46 | 50,40 | 51,96 |
| M7 | 14,67 | 24,46 | 43,72 | 50,19 | 53,15 | 51,17 | 51,14 |
| M8 | 31,62 | 37,63 | 46,77 | 49,47 | 48,60 | 52,49 | 52,38 |
| M9 | 3,54 | 9,89 | 24,80 | 38,82 | 49,41 | 51,96 | 51,59 |
| M10 | 6,33 | 13,92 | 30,24 | 42,49 | 44,92 | 46,19 | 45,69 |
| M11 | 27,85 | 38,13 | 47,28 | 48,44 | 45,03 | 47,36 | 47,24 |
| M12 | 13,61 | 30,73 | 47,16 | 47,25 | 54,26 | 53,97 | 54,94 |
| M13 | 2,83 | 3,70 | 9,31 | 20,07 | 32,00 | 36,37 | 41,76 |
| M14 | 3,76 | 14,81 | 34,16 | 43,38 | 49,14 | 50,31 | 53,38 |

Tabela B7 – Fração mássica de monoglicerídeos [%] - (E.M).

| Tempo [min] | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| M1 | 1,15 | 0,87 | 0,15 | 0,00 | 0,10 | 0,12 | 0,19 |
| M2 | 0,51 | 0,49 | 0,37 | 0,25 | 0,20 | 0,19 | 0,21 |
| M3 | 0,53 | 0,40 | 0,38 | 0,39 | 0,34 | 0,26 | 0,21 |
| M4 | 0,42 | 0,32 | 0,18 | 0,17 | 0,16 | 0,16 | 0,16 |
| M5 | 0,34 | 0,26 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M6 | 0,34 | 0,32 | 0,13 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,12 |
| M7 | 0,42 | 0,36 | 0,17 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M8 | 0,26 | 0,14 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M9 | 0,56 | 0,52 | 0,43 | 0,35 | 0,19 | 0,18 | 0,18 |
| M10 | 0,51 | 0,37 | 0,17 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M11 | 0,45 | 0,34 | 0,28 | 0,26 | 0,28 | 0,28 | 0,14 |
| M12 | 0,28 | 0,34 | 0,25 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M13 | 0,64 | 0,53 | 0,34 | 0,21 | 0,41 | 0,43 | 0,47 |
| M14 | 0,50 | 0,53 | 0,39 | 0,37 | 0,27 | 0,10 | 0,12 |

Tabela B8 – Fração mássica de monoacetilmonoglicerídeos [%] - (E.M).

| Tempo [min] | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| M1 | 0,00 | 0,29 | 0,57 | 0,29 | 0,37 | 0,46 | 0,47 |
| M2 | 0,99 | 1,44 | 1,02 | 0,58 | 0,47 | 0,29 | 0,48 |
| M3 | 0,70 | 1,01 | 0,93 | 0,85 | 0,89 | 0,59 | 0,45 |
| M4 | 1,15 | 0,80 | 0,44 | 0,44 | 0,48 | 0,40 | 0,39 |
| M5 | 0,99 | 0,67 | 0,31 | 0,26 | 0,28 | 0,38 | 0,23 |
| M6 | 0,88 | 0,87 | 0,40 | 0,33 | 0,33 | 0,32 | 0,36 |
| M7 | 1,24 | 1,29 | 0,92 | 0,62 | 0,62 | 0,88 | 0,76 |
| M8 | 1,53 | 1,19 | 0,67 | 0,37 | 0,32 | 0,41 | 0,43 |
| M9 | 1,08 | 1,25 | 1,40 | 1,23 | 0,64 | 0,63 | 0,58 |
| M10 | 1,01 | 1,46 | 1,28 | 0,70 | 0,33 | 0,25 | 0,22 |
| M11 | 1,25 | 1,17 | 0,94 | 0,89 | 0,61 | 0,67 | 0,56 |
| M12 | 0,37 | 0,85 | 0,24 | 0,16 | 0,14 | 0,13 | 0,14 |
| M13 | 0,63 | 0,74 | 0,98 | 0,94 | 1,04 | 1,09 | 1,02 |
| M14 | 0,07 | 1,00 | 0,81 | 0,75 | 0,44 | 0,28 | 0,33 |

Tabela B9 – Fração mássica de diacetilmonoglicerídeos [%] - (E.M).

| Tempo [min] | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| M1 | 0,00 | 0,51 | 1,39 | 1,26 | 1,39 | 1,40 | 1,41 |
| M2 | 0,71 | 1,82 | 2,11 | 1,57 | 1,40 | 0,93 | 1,45 |
| M3 | 0,18 | 0,60 | 1,32 | 1,72 | 2,08 | 1,70 | 1,48 |
| M4 | 2,56 | 2,09 | 1,26 | 1,12 | 1,08 | 1,08 | 1,11 |
| M5 | 1,94 | 1,73 | 1,01 | 0,64 | 0,65 | 0,80 | 0,57 |
| M6 | 1,39 | 1,75 | 1,36 | 1,18 | 1,19 | 1,15 | 1,33 |
| M7 | 0,93 | 1,21 | 1,39 | 0,95 | 0,86 | 1,18 | 1,06 |
| M8 | 1,31 | 1,18 | 0,88 | 0,70 | 0,63 | 0,77 | 0,81 |
| M9 | 0,28 | 0,77 | 1,61 | 1,81 | 1,32 | 1,26 | 1,31 |
| M10 | 0,40 | 0,79 | 1,16 | 0,80 | 0,63 | 0,55 | 0,49 |
| M11 | 1,80 | 1,90 | 1,85 | 1,77 | 1,34 | 1,47 | 1,26 |
| M12 | 0,58 | 1,59 | 0,94 | 0,74 | 0,62 | 0,62 | 0,62 |
| M13 | 0,07 | 0,05 | 0,44 | 0,97 | 1,63 | 1,86 | 2,20 |
| M14 | 0,67 | 0,54 | 1,33 | 1,79 | 1,60 | 1,30 | 0,88 |

Tabela B10 – Fração mássica de diglicerídeos [%] - (E.M).

| Tempo [min] | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| M1 | 6,37 | 5,83 | 2,35 | 2,12 | 0,24 | 0,26 | 0,36 |
| M2 | 6,21 | 5,23 | 3,83 | 0,84 | 0,24 | 0,06 | 0,26 |
| M3 | 5,17 | 5,70 | 5,37 | 2,83 | 1,68 | 0,73 | 0,30 |
| M4 | 2,97 | 2,08 | 0,27 | 0,11 | 0,11 | 0,19 | 0,25 |
| M5 | 3,59 | 3,70 | 0,16 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M6 | 6,55 | 4,50 | 0,69 | 0,15 | 0,16 | 0,17 | 0,25 |
| M7 | 1,39 | 4,43 | 1,22 | 0,29 | 0,17 | 0,19 | 0,18 |
| M8 | 2,48 | 1,79 | 0,30 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M9 | 5,52 | 5,89 | 4,90 | 2,29 | 0,39 | 0,22 | 2,25 |
| M10 | 4,69 | 0,01 | 0,71 | 0,51 | 0,12 | 0,00 | 0,00 |
| M11 | 5,22 | 2,94 | 0,95 | 0,83 | 0,27 | 0,51 | 0,29 |
| M12 | 2,70 | 4,17 | 0,36 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M13 | 5,81 | 5,88 | 6,69 | 5,63 | 3,01 | 5,94 | 4,58 |
| M14 | 5,17 | 5,51 | 1,59 | 2,48 | 0,73 | 0,23 | 0,24 |

Tabela B11 – Fração mássica de monoacetildiglicerídeos [%] - (*E.M.*).

| Tempo [min] | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| M1 | 0,00 | 0,18 | 2,22 | 2,12 | 1,52 | 1,18 | 0,96 |
| M2 | 0,28 | 2,30 | 3,51 | 3,30 | 3,17 | 1,78 | 2,28 |
| M3 | 0,00 | 0,37 | 1,19 | 2,79 | 4,13 | 4,72 | 4,23 |
| M4 | 3,57 | 3,42 | 2,42 | 1,54 | 0,76 | 0,45 | 0,23 |
| M5 | 2,56 | 1,34 | 2,31 | 0,96 | 0,43 | 0,29 | 0,00 |
| M6 | 1,94 | 1,98 | 2,40 | 1,65 | 0,91 | 0,89 | 0,35 |
| M7 | 5,33 | 2,30 | 3,05 | 2,46 | 1,50 | 1,51 | 1,08 |
| M8 | 3,27 | 3,93 | 4,00 | 2,65 | 1,68 | 1,54 | 1,16 |
| M9 | 1,21 | 1,46 | 3,05 | 4,00 | 3,61 | 2,76 | 2,25 |
| M10 | 0,33 | 1,59 | 3,30 | 3,18 | 3,73 | 2,97 | 2,78 |
| M11 | 2,87 | 2,85 | 2,20 | 1,29 | 0,50 | 0,40 | 0,00 |
| M12 | 0,27 | 2,63 | 1,81 | 2,23 | 1,29 | 0,94 | 0,50 |
| M13 | 0,00 | 0,00 | 0,80 | 2,17 | 3,01 | 3,46 | 3,39 |
| M14 | 0,15 | 1,17 | 2,35 | 1,73 | 1,59 | 1,18 | 0,71 |

Tabela B12 – Fração mássica de triglicerídeos [%] - (*E.M.*).

| Tempo [min] | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| M1 | 3,95 | 0,94 | 0,74 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M2 | 3,56 | 2,82 | 0,80 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M3 | 2,88 | 3,51 | 2,72 | 0,55 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M4 | 0,71 | 0,32 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M5 | 0,94 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M6 | 3,03 | 1,45 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M7 | 3,07 | 1,95 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M8 | 0,61 | 0,11 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M9 | 3,89 | 3,32 | 1,59 | 0,44 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M10 | 2,69 | 2,15 | 0,64 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M11 | 1,39 | 0,62 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M12 | 0,77 | 1,40 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| M13 | 3,61 | 3,59 | 3,28 | 2,16 | 1,72 | 1,28 | 0,76 |
| M14 | 3,77 | 3,49 | 2,09 | 0,38 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Tabela B13 – Fração mássica de sujidades e não esterificáveis [%] - (E.M).

| Tempo [min] | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| M1 | 37,49 | 37,88 | 37,21 | 32,83 | 33,09 | 34,03 | 33,87 |
| M2 | 32,86 | 32,29 | 33,52 | 33,78 | 31,16 | 34,34 | 31,67 |
| M3 | 38,42 | 33,29 | 37,31 | 36,40 | 33,16 | 31,10 | 30,90 |
| M4 | 32,69 | 34,18 | 36,11 | 32,24 | 31,91 | 33,11 | 35,93 |
| M5 | 32,93 | 35,33 | 31,34 | 31,90 | 32,42 | 32,53 | 35,94 |
| M6 | 35,19 | 34,30 | 35,45 | 31,76 | 32,65 | 34,68 | 32,99 |
| M7 | 39,13 | 37,07 | 35,70 | 33,49 | 31,22 | 32,08 | 33,13 |
| M8 | 35,30 | 33,84 | 33,39 | 34,56 | 37,73 | 32,07 | 32,05 |
| M9 | 31,51 | 30,46 | 32,47 | 32,79 | 31,70 | 31,77 | 30,08 |
| M10 | 35,32 | 34,91 | 38,26 | 36,12 | 38,18 | 38,74 | 39,80 |
| M11 | 31,27 | 32,21 | 30,89 | 31,19 | 37,33 | 36,57 | 38,29 |
| M12 | 37,70 | 37,98 | 38,16 | 41,44 | 35,01 | 34,03 | 34,27 |
| M13 | 36,64 | 37,50 | 30,35 | 38,94 | 35,66 | 31,45 | 30,87 |
| M14 | 40,53 | 37,85 | 37,43 | 38,67 | 36,51 | 35,71 | 32,89 |