

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

Liara Jalime Vernier

**PRODUÇÃO CONTÍNUA DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS
GRAXOS A PARTIR DO DESTILADO DA DESODORIZAÇÃO DO
ÓLEO DE SOJA E ACETATO DE METILA EM CONDIÇÕES
SUPERCRÍTICAS**

Santa Maria, RS
2021

Liara Jalime Vernier

**PRODUÇÃO CONTÍNUA DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS A
PARTIR DO DESTILADO DA DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E
ACETATO DE METILA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS**

Dissertação apresentada ao Curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

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

Santa Maria, RS
2021

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Vernier, Liara Jalime
PRODUÇÃO CONTÍNUA DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS
GRAXOS A PARTIR DO DESTILADO DA DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE
SOJA E ACETATO DE METILA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS /
Liara Jalime Vernier.- 2021.
75 p.; 30 cm

Orientadora: Fernanda de Castilhos
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2021

1. Biodiesel 2. Triacetina 3. Decomposição térmica 4.
Reator de leito fixo I. Castilhos, Fernanda de II.
Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, LIARA JALIME VERNIER, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Liara Jalime Vernier

PRODUÇÃO CONTÍNUA DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS A PARTIR DO DESTILADO DESODORIZADO DO ÓLEO DE SOJA E ACETATO DE METILA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

Dissertação apresentada ao Curso de mestrado do Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 06 de outubro de 2021:



Fernanda de Castilhos, Dra (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Ederson Rossi Abaide Dr. (UFSM)



Luiz Jardel Visioli, Dr. (UFFS)

Santa Maria, (RS)
2021

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus, pela minha vida, pelas coisas boas que consegui conquistar e por sempre ter iluminado meu caminho em todos os momentos.

Aos meus pais, Valcir e Leoni, pelo amor incondicional, carinho e apoio em todas as decisões. Vocês levam o mérito de eu seguir sempre em busca dos meus sonhos.

Ao Alexsandro, pelo seu amor e cuidado, além da companhia e compreensão que teve comigo, me incentivando a todo momento.

À minha orientadora prof.^a Fernanda, pela orientação ímpar, pela oportunidade e ensinamentos para a elaboração desta dissertação. Obrigada por me acolher e acreditar em mim.

Aos colegas do Laboratório de Biocombustíveis pelos bons momentos.

À Ana Luiza, pela amizade e ajuda em várias situações. Obrigada por me ensinar tanta coisa e pela paciência, principalmente pelo apoio quando parecia que nada ia dar certo.

Aos meus amigos pelas conversas e risadas, em especial a Mariana e a Vitória.

À Universidade Federal de Santa Maria, pelo estudo e ao PPGEQ pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

À CAPES, pela bolsa concedida.

A todos, que contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal e embarcaram junto comigo nesse desafio...Muito Obrigada!

RESUMO

PRODUÇÃO CONTÍNUA DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS A PARTIR DO DESTILADO DA DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E ACETATO DE METILA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

AUTORA: Liara Jalime Vernier
ORIENTADORA: Fernanda de Castilhos

Esse trabalho teve o intuito de investigar a produção contínua de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) a partir de Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS) e Acetato de Metila (AM) em condições supercríticas. O DDOS foi caracterizado e mostrou-se como uma matéria-prima ácida, baixo teor de água e com elevado teor de ácidos graxos livres. Os experimentos foram conduzidos em reator de leito fixo com pérolas de vidro de 3 mm sob pressão de 20 MPa, pelos quais foi analisado a influência das variáveis temperatura (275°C; 300°C; 325°C), razão mássica de AM:DDOS (0,5:1; 1:1; 2:1) e tempo de residência (7,5; 10; 20; 30; 40 min) na produção de EMAG e triacetina (TA). A condição experimental que apresentou melhores resultados foi com a temperatura de 300°C e razão mássica de acetato de metila para DDOS de 1:1 com 10 min de tempo de residência, permitindo alcançar um rendimento de EMAG e TA de 84,6% e 11,9%, respectivamente. O tempo de residência de 10 min mostrou ser suficiente para atingir rendimentos satisfatórios de EMAG e TA na maioria das condições avaliadas. Verificou-se o fenômeno de decomposição térmica dos ésteres em alta temperatura e a transferência de massa foi avaliada com diâmetros das pérolas de vidro de 2; 3 e 4 mm. A decomposição térmica dos ésteres metílicos de ácidos graxos mais elevada (38,51%) foi obtida na temperatura de 325°C em 40 min na razão mássica de AM:DDOS de 0,5:1. A transferência de massa com a pérola de menor diâmetro, favoreceu o rendimento da triacetina. Com isso, o uso de matérias-primas de baixo valor agregado, como o DDOS, se mostrou eficiente para a produção de biodiesel supercrítico com acetato de metila, possibilitando a ocorrência da transesterificação ácida e da interesterificação.

Palavras-chaves: Triacetina. Biodiesel. Decomposição térmica. Reator de leito fixo.

ABSTRACT

CONTINUOUS PRODUCTION OF FATTY ACID METHYL ESTERS FROM SOYBEAN OIL DEODORIZED DISTILLATE AND METHYL ACETATE AT SUPERCRITICAL CONDITIONS

AUTHOR: Liara Jalime Vernier
ADVISOR: Fernanda de Castilhos

This work aimed to investigate the continuous production of fatty acid methyl esters (FAME) from Soybean Oil Deodorization Distillate (SODD) and Methyl Acetate (MA) under supercritical conditions. SODD has been characterized and shown to be an acidic raw material with low water content and with a high content of free fatty acids. The experiments were carried out in a fixed bed reactor with 3 mm glass beads under 20 MPa, in which the influence of temperature (275°C; 300°C; 325°C), MA: SODD mass ratio (0.5:1; 1:1; 2:1) and residence time (7.5; 10; 20; 30; 40 min) in the production of FAME and triacetin (TA) was analyzed. The experimental condition that showed the best results was with a temperature of 300°C and a 1:1 methyl acetate to SODD mass ratio with 10 min of residence time, allowing to reach a FAME and TA yield of 84.6% and 11, 9% respectively. The 10-min residence time proved to be sufficient to achieve the highest FAME and TA yields in most of the conditions evaluated. The phenomenon of thermal decomposition of the esters at high temperature was verified and the mass transfer was evaluated with glass pearl diameters of 2; 3 and 4 mm. The highest thermal decomposition of fatty acid methyl esters (38.51%) was obtained at a temperature of 325°C in 40 minutes at an MA: SODD mass ratio of 0.5:1. The mass transfer with the smaller diameter pearl favored the triacetin yield. Thus, the use of low added value raw materials, such as SODD, proved to be efficient for the production of supercritical biodiesel with methyl acetate, allowing the occurrence of acid transesterification and interesterification

Keywords: Triacetin, Biodiesel, Thermal Decomposition, Packed bed reactor

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação dos biocombustíveis.	15
Figura 2- Evolução da produção do biodiesel no Brasil, entre 2005 e agosto de 2021.....	18
Figura 3 - Estrutura química do ácido palmítico (A) e ácido oleico (B).	18
Figura 4 -Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.	20
Figura 5- Fluxograma do refino químico e físico na obtenção do DDOS.....	22
Figura 6- Processo em batelada (A) e semicontínuo (B) de desodorização do óleo de soja e obtenção do resíduo DDOS.	22
Figura 7- Reação de transesterificação.	25
Figura 8- Mecanismo da transesterificação com catálise básica (a) e ácida (b).....	27
Figura 9- Representação geral da interesterificação de TG e Acetato de Metila.	30
Figura 10- Reação de interesterificação para produção de EMAG.	31
Figura 11- Reação de transesterificação ácida de AGL com AM.	32
Figura 12- Condições críticas do acetato de metila.	33
Figura 13- Esquema da unidade experimental.	41
Figura 14 - Cromatograma típico das amostras de reações com DDOS e acetato de metila. ..	44
Figura 15- Rendimentos de EMAG (○) e TA (▲) e consumos de TG (*) e AGL (■) com razão mássica AM:DDOS de 1:1 e pressão de 20 MPa a (a) 275 °C, (b) 300 °C e (c) 325 °C.	47
Figura 16- Rendimentos de EMAG (○) e TA (▲) e consumos de TG (*) e AGL (■) com razão mássica AM:DDOS de 2:1 e pressão de 20 MPa a (a) 275 °C, (b) 300 °C e (c) 325 °C.	49
Figura 17 Rendimentos de EMAG (○) e TA (▲) e consumos de TG (*) e AGL (■) com razão mássica AM:DDOS de 0,5:1 e pressão de 20 MPa a (a) 275 °C, (b) 300 °C e (c) 325 °C.	51
Figura 18 - Decomposição térmica dos ésteres metílicos de ácidos graxos em diferentes temperaturas e tempos de residência e com razão mássica AM:DDOS de (a) 1:1, (b) de 2:1 e (c) 0,5:1.....	56
Figura 19 - Decomposição térmica dos ésteres metílicos de ácido graxo estearato de metila (C18:0), oleato de metila (C18:1), linoleato de metila (C18:2) e linolenato de metila (C18:3) com razão mássica 1:1 a (a) 300°C e (b) 325 °C, razão mássica de 2:1 a (c) 300°C e (d) 325°C e razão mássica de 0,5:1 a (e)300°C e (f)325°C.....	61
Figura 20 - Rendimentos de EMAG (○) e TA (▲) e consumos de TG (*) e AGL (■) com razão mássica AM:DDOS de 1:1, temperatura de 300°C e pressão de 20 MPa com pérolas de vidro de (a) 2mm e (b) 4mm.	64

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS.....	12
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.1.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3	REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1	BIOCOMBUSTÍVEIS	13
3.2	BIODIESEL.....	15
3.3	MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL	18
3.3.1	Destilado da Desodorização do Óleo de Soja.....	20
3.4	TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL	23
3.4.1	Transesterificação	25
3.4.2	Interesterificação	29
3.4.3	Transesterificação ácida ou acidólise	32
3.5	PRODUÇÃO SUPERCRÍTICA DE BIODIESEL	33
3.6	DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA	35
3.7	ESTADO DA ARTE CONSIDERAÇÕES SOBRE O REFERENCIAL TEÓRICO	36
4	METODOLOGIA	38
4.1	MATERIAIS.....	38
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO DDOS	38
4.2.1	Convertibilidade	39
4.3	APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
4.4	QUANTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS REACIONAIS.....	42
4.4.1	Teor de Ésteres, Ácidos Graxos Livres, Triacetina e Triglicerídeos.....	42
4.4.2	Decomposição dos ácidos graxos	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO.....	46
5.2	EFEITO DA TEMPERATURA E TEMPO DE RESIDÊNCIA	47
5.3	EFEITO DA RAZÃO MÁSSICA AM:DDOS	54
5.4	DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA	56
5.5	EFEITO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	63
6	CONCLUSÃO	65
6.1	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
7	REFERENCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

Devido à grande demanda pelo uso de combustíveis fósseis e a possível redução de suas reservas, ou a chamada crise do petróleo (RODRIGUES et al., 2020), se torna cada vez mais crescente a demanda por fontes alternativas e renováveis de energia. A partir disso, os pesquisadores da comunidade científica são desafiados a melhorar as fontes existentes (BERGMANN et al., 2013; LEIVA-CANDIA et al., 2014). O biodiesel, uma fonte de energia renovável, é um combustível alternativo de uso ecologicamente correto, com características que causam menos danos ao meio ambiente do que os combustíveis fósseis. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável, utilizado em motores a combustão com autoignição para gerar outro tipo de energia que pode substituir parcial ou totalmente os combustíveis fósseis. Permite a utilização de diferentes fontes de matérias-primas em sua produção, incluindo óleos vegetais, gorduras animais, microalgas, lodo de esgoto e óleo residual (DEMIRBAS, 2008a; RODRIGUES et al., 2020).

O destilado desodorizante de óleo de soja (DDOS) é um subproduto do refino do óleo de soja, considerado um resíduo nesta indústria e sua produção é excessiva e de baixo custo. O DDOS é composto principalmente de ácidos graxos livres (AGL) (25-35%), triglicerídeos (45-55%), tocoferóis (3-12%), esteróis (7-8%) e por hidrocarbonetos e outros compostos insaponificáveis (WANG et al., 2006). As características do DDOS dependem de sua origem e de como o processo de refino é realizado. É considerada uma promissora matéria-prima para a produção de biodiesel devido ao seu alto teor de AGL e triglicerídeos (KASIM; GUNAWAN; JU, 2009; YIN et al., 2015). Isso também leva a uma destinação ambientalmente correta para esses resíduos, reduzindo seus custos de destinação e melhor aproveitamento energético. A produção de biodiesel por meio do DDOS já foi estudada por alguns autores como Visioli et al. (2016) e Yin et al. (2016) que utilizaram diferentes processos e reagentes para sua produção.

A reação mais utilizada para a obtenção do biodiesel é a transesterificação, que consiste na transformação de triglicerídeos (óleos) em ésteres alquílicos de ácidos graxos, com a utilização de um álcool como metanol ou etanol e um catalisador (ácido ou base), produzindo glicerol como subproduto (FELIZARDO et al., 2011; MA; HANNA, 1999). Devido ao volume excessivo de glicerol produzido e desvalorizado no mercado, outras rotas de produção têm sido estudadas a fim de evitar a formação deste subproduto.

Nesse contexto, o acetato de metila (AM) tem sido pesquisado como um eficiente receptor acila para a produção de biodiesel sem glicerol, por meio da reação de

interesterificação (RIBEIRO et al., 2017; KAMPARS et al., 2020; NUNES; CASTILHOS, 2020; POSTAUE et al., 2020; VISIOLI; DE CASTILHOS; DA SILVA, 2019). Nesta reação, um álcool é substituído por um acetato de alquila. É uma alternativa promissora, pois ao invés de formar glicerol, produz a triacetina (TA), que pode ser utilizada como aditivo ao biodiesel. Além disso, é amplamente utilizado como plastificante, agente gelatinizante em polímeros e explosivos (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011). Matérias-primas com alto teor de AGL, como o DDOS, além de não sofrerem qualquer restrição em uma reação de transesterificação, possibilitando maiores rendimentos de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG), uma vez que o AGL também reage com o AM, gerando EMAG e ácido acético (KETZER; DE CASTILHOS, 2021; MARX, 2016; RIBEIRO; ENZWEILER; CASTILHOS, 2021).

A reação em condições supercríticas oferece muitas vantagens, proporcionando maior solubilidade de possíveis fases heterogêneas. Pois, reduzem as limitações de transporte entre elas e aumenta as taxas de reação. Ocorre em menor tempo e permite o uso de matérias-primas de baixa qualidade, uma vez que altos teores de ácidos graxos livres e água não prejudicam a reação. Além disso, nenhum catalisador é necessário e a separação de fases na etapa final é favorecida (DONÁ et al., 2013). Outras pesquisas já investigaram o uso do AM em condições supercríticas para a produção de biodiesel, obtendo resultados eficientes (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010; FAROBIE; MATSUMURA, 2017; GOEMBIRA; SAKA, 2013; TAN; LEE; MOHAMED, 2011).

Com base nesses aspectos elencados, esse trabalho investiga a produção contínua de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir do destilado desodorizado de óleo de soja (DDOS) e acetato de metila (AM) em condições supercríticas, promovendo a ocorrência da reação de transesterificação ácida e interesterificação, sem formação de glicerol, além de proporcionar a destinação do resíduo da indústria de refinamento do óleo de soja, o DDOS.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a produção contínua de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel) a partir de Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS) e Acetato de Metila (AM) como reagente em condições supercríticas.

2.1.1 Objetivos específicos

- Caracterizar as propriedades químicas do DDOS;
- Avaliar influência das variáveis temperatura, razão mássica AM:DDOS e tempo de residência na produção de ésteres metílicos;
- Analisar o fenômeno de decomposição térmica dos ésteres produzidos nas reações com elevada temperatura;
- Avaliar a transferência de massa em reator de leito fixo com diferentes tamanhos de pérolas de vidro, na melhor condição.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Nessa revisão da literatura, são abordados assuntos que contribuem para o entendimento e realização da pesquisa sobre a produção de biodiesel em condições supercríticas. Destaca-se, nessa revisão teórica, a importância do biodiesel, suas matérias primas e as formas de produção. Inicialmente, são revisados e apresentados os principais aspectos relacionados à produção de biodiesel sem a formação de glicerol, onde haverá a formação da triacetina como subproduto. Além do mais, aborda-se informações sobre o uso do Acetato de Metila em condição supercrítica juntamente com o resíduo DDOS (Destilado da Desodorização do Óleo de Soja), e as reações principais que contribuem na produção do biodiesel.

3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

A energia renovável sempre esteve presente na vida do ser humano, como a queima da lenha para produção de calor (AZEVEDO; LIMA, 2016). Com a alta demanda da utilização de combustíveis fósseis para suprir as necessidades humanas e a possível redução de reservas ou a chamada crise do petróleo (ESCOBAR et al., 2009), surge uma necessidade de encontrar fontes alternativas renováveis de energias em comparação aos combustíveis fósseis tradicionalmente utilizado. Nesse novo contexto, apresenta-se vantagens em utilizar energias renováveis e conseqüentemente a melhora das fontes de energias já existentes, desafiando pesquisadores da comunidade científica (BERGMANN et al., 2013; LEIVA-CANDIA et al., 2014).

Os combustíveis fósseis geram muitos poluentes na atmosfera que afetam as condições climáticas, interferindo no aquecimento global (ARANSIOLA et al., 2014). Portanto, para o sistema global de energia é importante que haja interação entre a coordenação internacional e o investimento em pesquisas e desenvolvimento de energias renováveis, como a eólica, solar, energia das marés, geotérmica e proveniente de biomassa como biomassa, para que cada vez mais seja possível diminuir a dependência de combustíveis fósseis (DESTOUNI; FRANK, 2010).

A biomassa é constituída por material orgânico, onde esse material é utilizado para produção de energia, como por exemplo, a produção de biocombustíveis. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2020), argumenta que “biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de

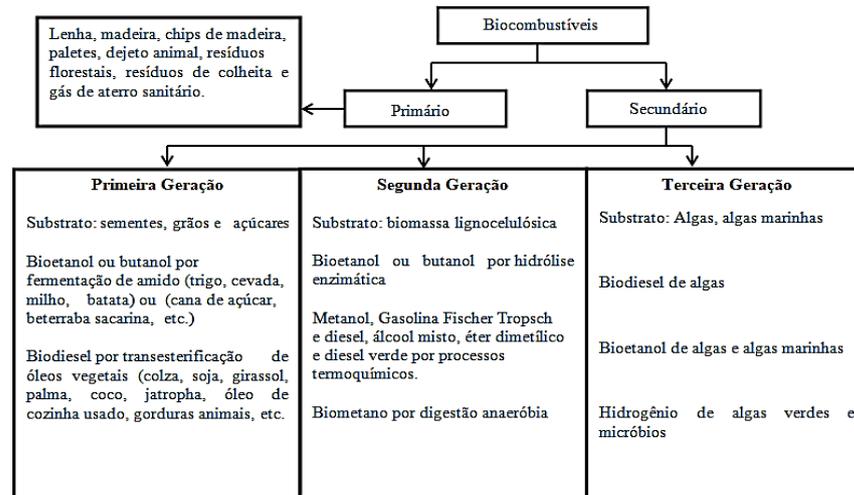
energia”. Os biocombustíveis podem ser representados por combustíveis sólidos (lenhas), líquidos (biodiesel) e gasosos (biogás). São produzidos principalmente a partir de qualquer biomassa. Os biocombustíveis são renováveis e podem ser provenientes da agricultura (soja, milho, algodão, etc.), cana-de-açúcar, oleaginosas, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica. A utilização dos biocombustíveis pode ser de maneira isolada ou adicionada a outros combustíveis convencionais, como o etanol, metanol, biodiesel, biogás, óleo vegetal, entre outros. (AZEVEDO; LIMA, 2016; ESCOBAR et al., 2009; NIGAM; SINGH, 2011).

Muitos são os fatores que resultam na necessidade da inserção de biocombustíveis na sociedade, sofrendo variações em cada país e ao longo do tempo. Os biocombustíveis podem diminuir a utilização de fontes não renováveis, como o petróleo, reduzir os impactos dos lançamentos de poluentes na atmosfera e conseqüentemente controlar a concentração dos gases do efeito estufa. (LEITE; LEAL, 2007). Além disso, os biocombustíveis foram considerados uma futura fonte de energia global renovável, permitindo a redução de emissões de gases poluentes ao meio ambiente, sobretudo a camada de ozônio e proporcionando também, maior renda para agricultores. (NIGAM; SINGH, 2011).

Segundo Nigam e Singh (2011), os biocombustíveis possuem uma classificação ampla, sendo considerados como primários e secundários (Figura 1). Os biocombustíveis de origem primária são aqueles utilizados no aquecimento, cozimentos, ou geração de eletricidade como a lenha, pellets, madeiras, ou seja, não sofrem nenhuma alteração no processamento. Já os de origem secundária são processamentos de biomassa, como exemplo o etanol e o biodiesel. Os biocombustíveis secundários são classificados em três gerações, com base na matéria-prima e na tecnologia empregada na produção. A primeira geração são os biocombustíveis originados de alimentos, como sementes, grãos e açúcares, os de segunda geração são compostos por matéria não comestível, como resíduos agrícolas, resíduos florestais, resíduos sólidos municipais, e por fim, os de terceira geração sendo constituídos por organismos aquáticos, como as algas (STEPHEN; PERIYASAMY, 2018).

Algumas vantagens da utilização do biocombustível são: Menor índice de poluição lançados à atmosfera na queima desse combustível; eles são renováveis e cultivados, podendo gerar empregos nos diversos âmbitos e diminuem a dependência em relação aos combustíveis fósseis, aumentando os índices de exportação. Porém, tem algumas desvantagens a serem destacadas como grandes áreas cultiváveis, exercendo uma elevação no preço dos alimentos. Destaca-se também, que a produção dos biocombustíveis brasileiros está voltada para dois setores: Biodiesel e etanol.

Figura 1- Classificação dos biocombustíveis.



Fonte: Adaptado de (NIGAM; SINGH, 2011).

3.2 BIODIESEL

O biodiesel pode ser definido como uma mistura de mono alquil ésteres de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, sendo um combustível natural substituto do diesel de petróleo, além de ser uma fonte de energia ecologicamente renovável utilizado em motores a diesel, como carros, caminhões, ônibus, geradores, etc. O biodiesel está se tornando popular mundialmente, por ser um combustível atóxico, biodegradável, reduzindo os níveis de poluição ambiental (MADDIKERI; PANDIT; GOGATE, 2013).

A Lei Federal 11.907/05, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, em seu Art. 4º, inciso XXV, define biodiesel como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”

Segundo a ANP, o biodiesel é obtido através de um processo químico chamado de transesterificação. Os óleos vegetais e gorduras animais são constituídos principalmente por triglicerídeos, onde irão reagir com um álcool primário, seja metanol ou etanol, frequentemente mais utilizados para produzir éster metílico de ácido graxo (EMAG) ou ésteres etílicos de ácido graxo (EEAG) e glicerina, onde o éster é comercializado como biodiesel somente após a purificação e adequações necessárias e específicas quanto à qualidade. É estipulado pelo regulamento técnico nº 4/2012 da ANP, um valor mínimo de 96,5% de ésteres.

Os primeiros relatos do uso de óleo vegetais em motores foram feitos por Rudolph

Diesel, inventor do motor a diesel, modelo de motor à combustão interna. A história do aproveitamento de óleo e gorduras começou no final do século XIX, onde Rudolph utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim, numa exposição realizada na Feira Mundial de Paris em 1900. O governo francês tinha interesse pelo uso do óleo vegetal, pois o propósito era desenvolver combustíveis com produtos locais para suas colônias africanas, favorecendo a independência energética. Porém, o uso do óleo puro nos motores, sem nenhuma modificação, começou a gerar agravantes, como entupimentos dos injetores, devido à alta viscosidade e a combustão incompleta, devido a isso e também ao baixo custo e alta disponibilidade, o diesel de petróleo passou a ser o combustível mais amplamente utilizado naquela época (KNOTHE; RAZON, 2017; SHAY, 1993).

O processo químico conhecido desde 1853, a transesterificação, foi a solução para viabilizar a utilização do biodiesel e solucionar problemas nos motores. Em 1937, o cientista Dr. George Chavanne, da Universidade de Bruxelas (Bélgica), patenteou o uso do processo em óleos vegetais para a produção de combustíveis, facilitando a queima do óleo e diminuindo a viscosidade. (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007)

No Brasil, o biodiesel começou sua história em 1940 onde ocorreram as primeiras tentativas da utilização de óleos vegetais para a produção de energia em motores de combustão interna. Estudos apontam que havia pesquisa sobre o uso de óleos vegetais puros como babaçu, coco, mamona e caroço de algodão em 1944, ainda durante a Segunda Guerra Mundial, a exportação do óleo de algodão, produzido largamente no Brasil naquela época, foi proibida para que houvesse uma diminuição nos preços e viabilizar a utilização em trens, sendo provavelmente considerado o primeiro programa governamental de incentivo ao uso de biocombustíveis (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007).

Em 1975, o governo brasileiro criou um programa denominado PROALCOOL que implementou e regulamentou o uso do etanol anidro e etanol hidratado como combustível, sendo que este último necessitava de adaptações no motor para ser utilizado, sendo que em 2003 foi criado os veículos flex, utilizados atualmente. Porém, ainda se buscava algum tipo de biocombustível para transporte de carga. Durante a crise do petróleo foi criado o programa PRO-ÓLEO onde era denominado como Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes. A elaboração desse plano foi realizada pela Comissão Nacional de Energia, através da Resolução nº 007, de 22 de outubro de 1980, tendo como proposta tecnológica o uso do processo de transesterificação de diversos óleos vegetais, visando a utilização de 30% de óleos vegetais ao diesel. Estudos promissores do combustível PRODIESEL (posteriormente chamado de biodiesel) foram desenvolvidos na época pelo Professor Expedito José de Sá

Parente, resultando na primeira patente sobre o uso de transesterificação no Brasil. Porém, em 1986 esse programa foi abandonado, devido à queda do preço do petróleo no mercado internacional (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

O biodiesel seguiu sendo estudado e discutido no final do século XX, principalmente após a crise do petróleo que se agravou em 2001, além da grande oferta de óleos vegetais e a mentalidade da responsabilidade socioambiental. A partir desse cenário, em 2002, o governo federal, através do Ministério de Ciência e Tecnologia do Brasil criou o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (ProBiodiesel), com o propósito de incrementar gradualmente o biodiesel ao diesel utilizado em automóveis. Nesse período, o biodiesel passou da fase experimental para a fase industrial. A primeira indústria capaz de produzir 1400 toneladas/mês de ésteres etílicos de ácidos graxos foi instalada em Mato Grosso em 2000 (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007).

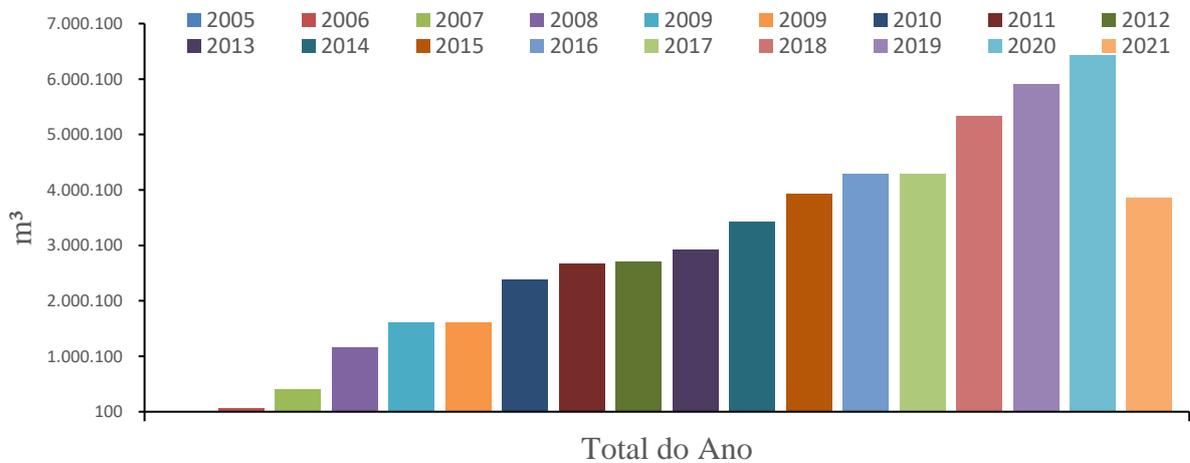
Após muitos estudos e amadurecimento de ideias para que o biodiesel fosse inserido na matriz energética do país, surgiu o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em 2004. Logo depois, em 2005, a principal ação da PNPB foi a inserção do biodiesel através da Lei Federal N° 11.097. Com isso, facilita a produção e uso do biodiesel, contribuindo para agricultura familiar e inclusão social, diversificando a matriz energética, além de melhorias da qualidade de vida e juntamente com a melhoria da qualidade ambiental. Outro fator discutido na Lei é o estabelecimento de percentual mínimo exigido na mistura de biodiesel ao diesel de petróleo, estimulando um cultivo diversificado de matérias-primas para a produção de biodiesel (OLIVEIRA; COELHO, 2017; RODRIGUES et al., 2020).

De acordo com a Resolução ANP N° 45 de 2014, a definição da mistura, de acordo com a legislação vigente, do biodiesel ao óleo diesel é chamada de Óleo Diesel B. Conforme determinado pela Lei Federal N° 11.067/2005, em 2008, a obrigatoriedade de adição de biodiesel ao diesel B foi de 2%, chamado de B2. O percentual aumentou conforme os anos passaram. De janeiro a fevereiro de 2021 passou para 12 %, entre março e abril subiu para 13%, e, o teor mínimo exigido atualmente é de 10% (B10) (ANP, 2021).

A produção de biodiesel no Brasil teve um crescimento muito expressivo desde 2005 até 2020. Devido às políticas de investimentos e desenvolvimento, a produção anual aumentou de 736 m³ (2005) para 40,4 milhões de m³ (2020), conforme Figura 2. Um dos fatores desse crescimento foi a implementação da obrigatoriedade da mistura do biodiesel ao óleo diesel.

À extensão territorial do Brasil, estações do ano diversificadas e climas variados em todas as regiões, favorece a vasta diversificação de matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel.

Figura 2- Evolução da produção do biodiesel no Brasil, entre 2005 e agosto de 2021.



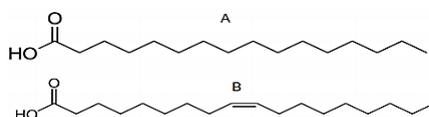
Fonte: Adaptado de Agência Nacional do Petróleo e Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (2021).

3.3 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL

As matérias-primas para produção de biodiesel podem ser divididas em diversas categorias, tais como: Óleos comestíveis, óleos não-comestíveis, óleos residuais, gorduras animais e lipídeos de algas (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

As matérias-primas para a produção de biodiesel, como os óleos vegetais e as gorduras, são lipídeos formados principalmente por Triacilgliceróis (TAG), também chamados de Triglicerídeos (TG), que são produtos de condensação entre o glicerol e ácidos graxos. Os lipídeos apresentam baixa solubilidade em água e alta solubilidade em solventes orgânicos. Os Ácidos Graxos (AG) são uma longa cadeia hidrocarbônica (CH₂), ligada a um grupo carboxílico em uma das extremidades, além de diferirem no número de carbonos constituintes de sua cadeia, diferem também na presença de insaturações e seus derivados. Os ácidos graxos que não possuem ligações duplas são rotulados como saturados. Aqueles que possuem uma ou mais ligação dupla, são classificados em ácidos graxos insaturados ou poli-insaturados. Na Figura 3, pode-se observar exemplos de AG saturado e insaturado. (LOTERO et al., 2005; NUNES, C. 2013).

Figura 3 - Estrutura química do ácido palmítico (A) e ácido oleico (B).



Fonte: Nunes, C. (2013).

A escolha da matéria-prima está relacionada com o potencial econômico da região, seu clima e sua vegetação, além do desempenho como biodiesel, por exemplo, na região sul e centro-oeste há a predominância do óleo de soja e da gordura animal como fonte de matéria-prima. No Nordeste, destacam-se as oleaginosas da agricultura familiar e clima tropical, como o babaçu, algodão, pinhão-manso. No entanto, destaca-se a importância das características (físicas e químicas) de cada matéria-prima, a fim de determinar a tecnologia e garantir o rendimento da conversão em biodiesel (RAMOS et al., 2017).

Na Figura 4 destacam-se as principais fontes de matérias-primas para a produção de biodiesel no Brasil, demonstrando a significância de cada matéria-prima ao longo dos anos. Nota-se que o óleo de soja sempre manteve sua superioridade para a utilização na produção de biodiesel. Segundo Ferrari; Oliveira; Scabio (2005), a utilização do óleo de soja é uma opção bastante viável, levando em consideração que as características físico-químicas se assemelham a qualidade do óleo diesel de petróleo, estabelecido pela ANP.

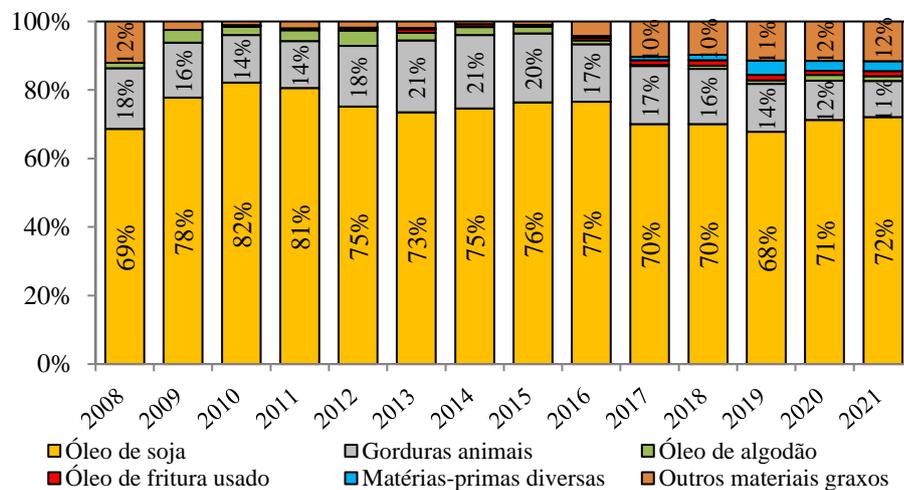
A utilização da soja como principal fonte de matéria prima, se deve ao fato do Brasil ser um grande produtor mundial. Segundo a CONAB, no período 2020/21, a área plantada de soja cresceu 4,3% quando comparado à safra anterior, atingindo 38,5 milhões de hectares porém, é importante ressaltar que o uso de óleos comestíveis pode vir a competir e comprometer o uso de óleos e gorduras como fonte de alimento, podendo elevar o custo de produção e venda do biodiesel.

A procura por óleos comestíveis para a produção de biodiesel tem aumentando nas últimas década, devido a sua pureza (livre de ácidos graxos, baixa umidade e outros compostos). Os óleos comestíveis são comumente utilizados na produção de ésteres. Consequentemente, traz problemas como aumento do preço dos alimentos, desflorestamento e uso de terras cultiváveis para produção meramente de plantas oleaginosas. Portanto, isso estimula a busca de fontes mais baratas (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

Nesse sentido, busca-se outras alternativas que possam substituir e minimizar o uso da soja e reduzir os custos da produção de biodiesel. Outras fontes de materiais graxos vêm sendo inseridas na cadeia produtiva a partir de 2017, como podemos observar na Figura 134. Há interesse também, na utilização de matérias-primas que apresentem alto índice de acidez, que são consideradas matérias-primas com qualidades inferiores, como por exemplo: O óleo e matérias-primas não-comestíveis como *Jatropha*, algodão, karanja, macaúba e óleos residuais, como óleos de cozinha, usados após fritura, geralmente são descartados sem nenhuma aplicação futura, além dos subprodutos da produção de óleos vegetais alimentícios, como a borra e o destilado da desodorização, podendo realizar o reaproveitamento e agregar valor aos

subprodutos formados, diminuindo impactos ambientais e possibilitando um descarte ambientalmente correto. (AL-HAMAMRE; YAMIN, 2014; NEUMANN et al., 2016; SILITONGA et al., 2014; YIN et al., 2016). No entanto, essas matérias-primas possuem altos teores de ácidos graxos livres, o que é uma limitação para algumas rotas tecnológicas de produção de biodiesel. Há certo interesse também no cultivo de microalgas para a produção de biodiesel. De acordo com estudos, além de não necessitar de terras aráveis ou água fresca, há maior rendimento de produção do que a maioria dos óleos (CHISTI, 2008).

Figura 4 -Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.



Fonte: Adaptado de ANP/ABIOVE - Coordenadoria de Economia e Estatística (2021).

3.3.1 Destilado da Desodorização do Óleo de Soja

Para a produção do óleo de soja refinado, o processo na indústria consiste em esmagar o grão após a colheita, extrair o óleo e refiná-lo, para que seja possível oferecer um óleo adequado ao consumo. O óleo bruto extraído contém compostos que não são interessantes do ponto de vista do consumidor, prejudicando a qualidade final. Por exemplo: Ácidos graxos livres, fosfatídeos, hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas. Por isso, se faz necessário o refino do óleo para transformá-lo em produto desejável e de sabor agradável. Esse processo de refino acontece por etapas sendo a primeira a degomagem, seguido por neutralização, branqueamento e desodorização do óleo de soja (PRADO et al., 2014).

A primeira etapa do refino, a degomagem, tem o principal objetivo de remover fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais do óleo bruto. Estes componentes devem ser removidos para evitar a sua precipitação durante a estocagem do óleo. Na etapa seguinte, ocorre

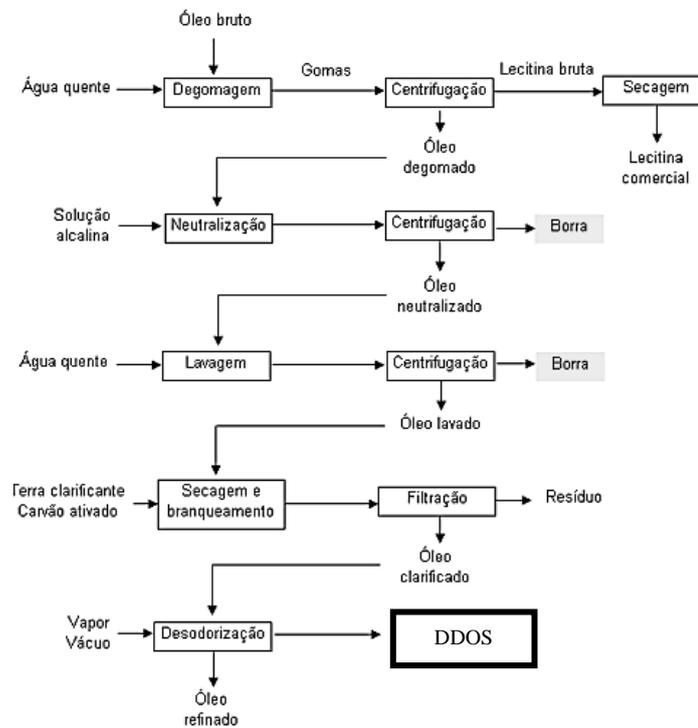
a neutralização que consiste em eliminar os ácidos graxos livres e outros compostos como metais, formando uma borra, que precisa ser separada por centrifugação. Na fase do branqueamento, a intenção é de remover pigmentos, peróxidos, sabões e alguns fosfolípidios que ainda estão presentes no óleo (NUNES, C. 2013). A fase final do refino, é a desodorização, que possibilita a remoção de compostos que podem contribuir com o cheiro e cor ao óleo. A etapa final é conduzida em temperaturas acima de 200 °C, pressão interna inferior a 10 mmHg. O destilado desodorizado é evaporado e condensado, constituindo o resíduo do processamento (BUCZENKO; DE OLIVEIRA; VON MEIEN, 2002). A desodorização forma duas categorias, o óleo refinado e o Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS), como observa-se na Figura 5.

Os subprodutos gerados no refino possuem baixo valor econômico, como exemplo, borra de neutralização, gomas e destilado da desodorização, consideradas matérias-primas muito atraentes. Muitas vezes, estes subprodutos são um problema para a indústria, porém, são produtos de grande valorização quando são eficazmente recuperados e processados.

O Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS) é um material orgânico obtido e recuperado através do último processo do refino do óleo de soja, a desodorização, o mesmo contém características valiosas para ser reaproveitado, além de ser rico em tocoferóis. É um subproduto do refino do óleo de soja, sendo considerado um resíduo dentro da indústria, onde sua produção é de forma excessiva e barata. Suas características químicas finais dependerão de como o mesmo é produzido e armazenado, além das condições de operação do destilador e da técnica de refino aplicada, somente assim será decidido sua forma de valorização comercial e utilização (KELLENS; CALLIAUW, 2013; MARTINS et al., 2006).

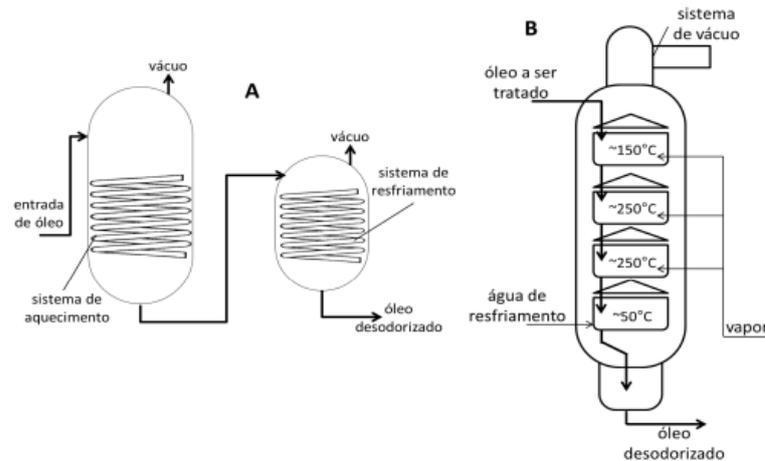
A desodorização do óleo de soja ocorre por meio do arraste de vapor com alta temperatura e sob vácuo, dessa maneira evita a oxidação do material pelo contato com o oxigênio, além de evitar a hidrólise, devido à ação do vapor. O processo de desodorização pode ser efetuado em equipamentos contínuos, semicontínuos ou em batelada (Figura 6). O equipamento mais utilizado é o semicontínuo, do tipo Girdler. Ele é composto por bandejas, nas primeiras bandejas o óleo é pré-aquecido, nas bandejas intermediária, a temperatura varia de 230-240 °C. Já na última bandeja, é resfriado com temperatura de 40-50°C. O processo de desodorização em batelada, é transferido por gravidade em um tanque que contém uma serpentina e um agitador, resfriado sob temperatura ambiente a vácuo (NUNES, 2013).

Figura 5- Fluxograma do refino químico e físico na obtenção do DDOS.



Fonte: Adaptado de Fré (2009).

Figura 6- Processo em batelada (A) e semicontínuo (B) de desodorização do óleo de soja e obtenção do resíduo DDOS.



Fonte: Nunes, C (2013).

O DDOS é composto por ácidos graxos livres (AGLs) (25-35%), triglicerídeos (45–55%), tocoferóis (3–12%), esteróis (7–8%), hidrocarbonetos e outros insaponificáveis (WANG et al., 2006). Ele é uma matéria-prima promissora para a produção de biodiesel por ser rico em

AGL e triglicerídeos (KASIM; GUNAWAN; JU, 2009; YIN et al., 2015). Segundo Benites et al., (2009), o DDOS é uma mistura complexa de ácidos graxos livres, acilgliceróis, peróxidos, aldeídos insaturados, cetonas, hidrocarbonetos parafínicos, oleínas, esteróis, tocoferóis, além de produtos oxidados. Na Tabela 1, observa-se as principais características do DDOS.

Devido seu elevado índice de tocoferóis, estuda-se o DDOS como fonte alternativa de Vitamina E e de outros antioxidantes naturais. No Brasil, é exportado como um subproduto e retorna como produto de valor comercial, podendo ser utilizado nas indústrias farmacêuticas, cosméticas e alimentícias. Porém, a recuperação dos componentes do DDOS, exigem técnicas sofisticadas. A geração desse subproduto do refino do óleo de soja, corresponde a 0,1% a 0,4% da massa do óleo original (BENITES et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2005)

Tabela 1- Características do DDOS de acordo com os autores.

Características	Augusto (1988)	Almeida (2000)	Wang et al., (2006)	Torres et al. (2007)	Benites et al., (2009)	Yin et al. (2015)	Visioli et al., (2016)
AGL (%)	37,1	46	25-35	19,8	53,8	53,8	43.5
Tocoferóis totais (%)	8,5	11,23g/100g	3-12	20,1	10,44	-	-
Esteróis totais (%)	17,1	14,70	7-8	27,1	-	-	-
Hidrocarbonetos (%)	3,5-4,1	-	-	4,5	-	-	-
Umidade (%)	-	-	-	-	0,76	0,32	0,47
Ácido Palmítico	23,1	17,7	-	-	17,7	-	-
Ácido Óleico	19,5	25,2	-	-	23,3	-	-
Ácido Linoleico	48,5	42,2	-	-	43,3	-	-
Ácido Linolênico	-	4	-	-	4,18	-	-

3.4 TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Houve um crescimento na última década de estudos de combustíveis derivados de óleos vegetais com propriedades e performances semelhantes ao do óleo. Problemas que podem ser causados no uso de óleos vegetais nos motores diesel estão associado a elevada viscosidade do óleo vegetal, baixa estabilidade à oxidação, baixa volatilidade e combustões incompletas (ROBLES-MEDINA et al., 2009). Quanto às técnicas mais conhecidas na produção de combustíveis que utilizam óleos vegetais, podemos encontrar quatro: Mistura com diesel, Microemulsões, Craqueamento térmico (pirólise) e Transesterificação.

A primeira, que é a mistura com diesel, embora não seja uma técnica viável, consiste na mistura de óleo vegetal com qualquer proporção com o petrodiesel. A elevada viscosidade e por conter AGL, pode desenvolver ao extenso prazo, gomas pela oxidação, polimerização durante estocagem e combustão, batida do motor, má partida a frio, coque e perda de lubricidade (PRAMANIK, 2003). O uso desse óleo in natura é recomendado apenas em casos muito especiais.

A técnica de micro emulsões é classificada como dispersões isotrópicas, límpidas e termicamente estáveis de óleo, água, surfactante e, em muitos casos co-surfactante. Micro emulsões são gotas de tamanho de 100 a 1000 Å. A sua produção pode ser por óleos vegetais/éster/dispersante ou óleos vegetais/álcool/surfactante. Porém, pode ou não conter óleo diesel. As microemulsões possuem menor condição calorífica que o diesel. Por outro lado, possuem maior volatilidade, que implica em uma redução da formação de coque nos internos do motor. Srivastava e Prasad (2000) defendem que uma microemulsão de óleo vegetal e metano oferecem performances parecidas ao diesel. Ou seja, com a redução da viscosidade do óleo, pode implicar injeções irregulares, formação de depósitos e combustões incompletas. Esse processo pode levar ao comprometimento do motor.

A terceira técnica, Craqueamento térmico (pirólise), é classificada como a quebra de um composto orgânico em moléculas menores através do aquecimento sem oxigênio. Isso pode ser na presença ou não de catalisador. Yusuf; Kamarudin e Yaakub (2011) apontam que o material pirolisado pode ser um óleo vegetal, gordura animal, ácidos graxos ou ésteres metílicos de ácidos graxos. A decomposição térmica de triglicerídeos pode resultar em compostos como alcanos, alquenos, alcadienos, aromáticos, entre outros. Além do alto custo para cargas moderadas, a retirada de oxigênio na pirólise afasta os benefícios ambientais de utilização de combustível oxigenado. Segundo Ma e Hanna (1999), essa técnica pode produzir compostos de baixo valor e, eventualmente, produzir maior quantidade de gasolina que diesel.

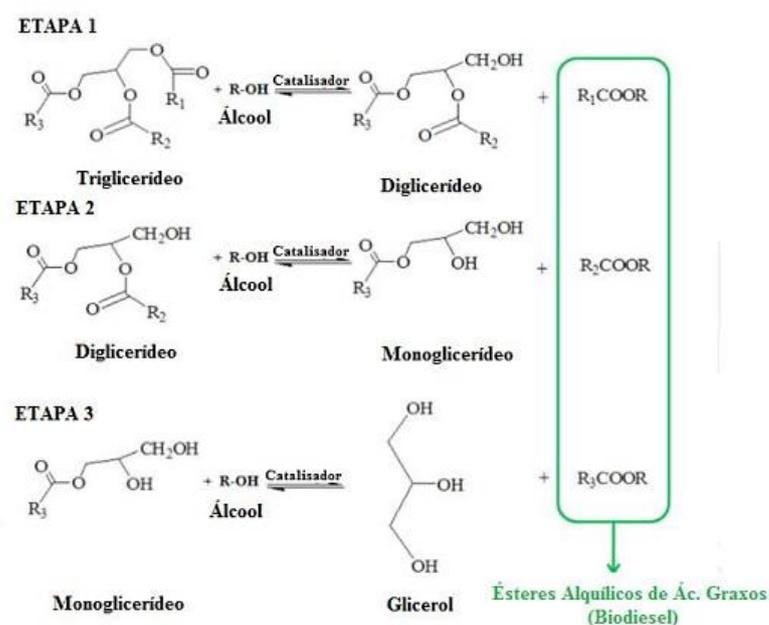
A transesterificação é a técnica mais estudada e aplicada pela comunidade para a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais ou outras matérias graxas. Essa rota de produção consiste na reação de óleos vegetais ou gorduras (TG) e um álcool, que resulta na produção de uma mistura de ésteres alquílicos e glicerol. Quanto aos parâmetros de operação para a transesterificação, podemos citar a temperatura de reação, tempo de reação, pressão, excesso de álcool, concentração e tipo de catalisador, intensidade de mistura e tipos de matérias-primas (MARCHETTI; ERRAZU, 2008). Há três tipos de transesterificação de TG que serão relatadas posteriormente: Transesterificação ou alcoólise, interesterificação e transesterificação ácida ou acidólise.

3.4.1 Transesterificação

O processo mais utilizado dentro da indústria para a produção de biodiesel é a transesterificação ou também chamada de alcoólise. Na transesterificação, 1 mol de triglicerídeo reage com 3 mols de álcool de cadeia curta, normalmente o metanol ou o etanol, formando ésteres metílicos ou ésteres etílicos de ácidos graxos, na presença de um catalisador (ácido ou básico) homogêneo, heterogêneo, por via enzimática ou sem catalisador. A transesterificação é constituída por uma sequência de três reações reversíveis, devido essa reversibilidade, utiliza-se excesso álcool para deslocar o equilíbrio e aumentar os rendimentos dos ésteres. A primeira etapa é a conversão dos triglicerídeos (TG) em diglicerídeos (DG), onde os mesmos são convertidos em monoglicerídeos (MG) e, por fim, a conversão dos monoglicerídeos em glicerol, formando uma molécula de éster alquílico (EMAG ou EEAG) a cada reação, como mostra a Figura 7. (GONZALEZ et al., 2013; MA; HANNA, 1999).

O uso de catalisador favorece que as reações sejam aceleradas, tanto catalisadores ácidos como básicos. A escolha do catalisador apropriado é um importante parâmetro para reduzir o custo de produção do biodiesel. Deve-se levar em consideração a qualidade do óleo/ gordura (a quantidade de AGL) e quantidade de água presente na matéria-prima, para se fazer a escolha do catalisador.

Figura 7- Reação de transesterificação.



3.4.1.1 *Transesterificação via catálise alcalina*

A transesterificação de catálise alcalina pode ser empregada em óleos que contém baixa quantidade de AGL (como os óleos vegetais refinados). Autores indicam que para realizar a transesterificação básica, é necessário que o teor de água seja abaixo de 0,06% e teor de ácidos graxos livres abaixo de 0,5% (LOTERO et al., 2005; MA; HANNA, 1999). Na catálise alcalina ocorre a criação de um alcóxido nucleofílico do álcool, que ataca a parte eletrofílica da carbonila dos glicerídeos (Figura 8).

A produção de biodiesel através da catálise básica, é a tecnologia mais utilizada nas indústrias, devido sua fácil aplicabilidade, além de ser mais rápida quando comparada à catálise ácida. Apresentam características benéficas em relação à corrosividade de instalações, sendo menos corrosivos que os catalisadores ácidos convencionais. Em contraponto, na catálise básica, os ácidos graxos livres reagem com o catalisador produzindo saponificação indesejada, necessitando de purificação e remoção desses produtos, dificultando assim, a purificação dos mesmos e a separação do catalisador, resultando em menor rendimento em EMAG (MINAMI; SAKA, 2006).

Dentre os catalisadores básicos que podem ser utilizados na reação de transesterificação, os mais utilizados são os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos, principalmente de sódio e potássio. Como exemplo, Liu (2008) e colaboradores utilizaram metóxido de cálcio para promover a transesterificação do óleo de soja com metanol. As condições de 2 horas de reação a 65 °C, usando 2 % (m/m) de catalisador e proporção em volume de 1:1 de óleo: Metanol, obtendo um rendimento em ésteres de 98 %.

3.4.1.2 *Transesterificação via catálise ácida*

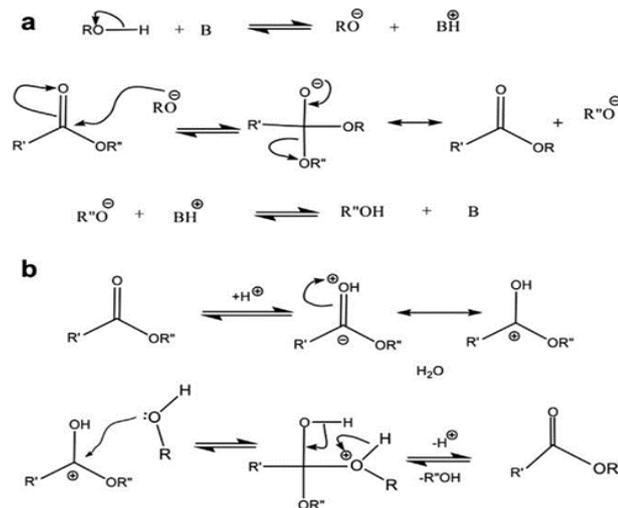
A reação de transesterificação com catálise ácida é comum em matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos, ou seja, pode ser empregada com matérias-primas de menor valor agregado. A catálise ácida por sua vez é mais lenta que a alcalina. Na transesterificação de catálise ácida ocorre a protonação do grupo carbonila, criando um intermediário tetraédrico, como mostra a Figura 8.

Esse processo, entretanto, requer maiores temperaturas e quantidades de catalisador com objetivo de reduzir o tempo de residência. Além do mais, a reação sensível à presença de água no meio. A corrosão de equipamentos, baixa velocidade reacional, altas razões molares de

reagente/óleo, necessidade de maior razão molar álcool: Óleo, maiores temperaturas e tempos de reação são algumas desvantagens dessa técnica (HELWANI et al., 2009)

Na catálise ácida, os ácidos utilizados para a transesterificação incluem sulfúrico, fosfórico, hidrocloreto e ácidos sulfônicos orgânicos. Conceição e seus colaboradores (2016) verificaram o uso do óxido de nióbio sulfatado na transesterificação de óleo de macaúba e etanol, viabilizando uma matéria-prima de alto teor de AGL. Obtiveram resultado promissores nas condições de reação razão molar de 120: 1 de etanol/óleo de macaúba a 250°C de temperatura de reação. O catalisador também apresentou excelente atividade, 99,2% de produção de ésteres.

Figura 8- Mecanismo da transesterificação com catálise básica (a) e ácida (b).



Fonte: Adaptado de DEMIRBAS (2008b).

3.4.1.3 Transesterificação enzimática

Na transesterificação de catálise enzimática, são empregadas as lipases (também chamadas de triacilglicerol acil-hidrolases), consideradas biocatalisadores de enzimas que agem nas ligações éster dos ácidos graxos, hidrolisando as gorduras e óleos vegetais, transformando triacilgliceróis em diacilglicerídeos, monoglicerídeo e glicerol (HOUDE; KADEMI; LEBLANC, 2004). Em geral, funcionam em condições mais amenas de temperatura e pressão, consumindo menos energia, não sofrem interferência quanto a qualidade e origem dos óleos, podendo ser utilizados óleos com alta acidez, facilitam a separação do catalisador do meio reacional e produzem menos contaminantes. Se a lipase estiver imobilizada, ela pode ser facilmente separada da mistura de reação por filtração, ou quando a lipase está em um leito

compactado (PBR), nenhuma separação é necessária após transesterificação. Por se tratar de biocatalisadores, apresentam algumas vantagens em relação aos demais catalisadores, tais como: Maior seletividade, e condições brandas de temperatura e pressão (ROBLES-MEDINA et al., 2009).

Apesar de ser bastante eficiente o uso da catálise enzimática, algumas desvantagens deste método enzimático estão no custo das enzimas, pois, a produção de biodiesel, utilizando enzimas, ocorre em velocidade menor que a catálise química alcalina. Devido a esse processo, necessita-se de grandes quantidades, aumentando os custos de produção. Por outro lado, as lipases são relativamente caras, mesmo com a possível reutilização dessas enzimas e o alto tempo de reação exigido (MARCHETTI; ERRAZU, 2008).

Alguns exemplos de enzimas utilizadas são: *Candida antarctica*, *Candida rugosa*, *Candida sp.*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizomucor miehei* (*Lipozyme RMIM*), *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas sp.*, e *lanuginosus Thermomyces*. Shao et al. (2008) utilizaram a enzima *Candida rugosa* como catalisador no processo de transesterificação de óleo de colza com metanol. Esses autores obtiveram conversão de 63,6% de ésteres metílicos, obtido nas condições ótimas de lipase imobilizada com razão molar de óleo: Metanol de 4: 1 quantidade de enzima de 8%, teor de água de 6% e temperatura de reação de 45°C.

3.4.1.4 Produção de glicerol

As reações de transesterificação com álcool formam o glicerol como subproduto, sendo que esta fase é mais densa que a fase do biodiesel, favorecendo que o mesmo fique depositado no fundo do reator, sendo removido da camada de biodiesel por sedimentação e decantação após a conclusão da reação. A separação de fases pode ser completada dentro de várias horas após a decantação. O reagente utilizado e o catalisador, estão imersos entre o biodiesel e o glicerol após a sedimentação, sendo preciso a utilização de água para fazer a lavagem da camada do biodiesel e remover esses compostos, além de eliminar restos de tri, di e monoglicerídeos não reagidos e traços de glicerina. Nesse processo de lavagem, ocorre um alto consumo de água e geração de resíduo, além de perder produtos, sendo uma grande desvantagem apresentada. (MARX, 2016).

O glicerol e os ácidos graxos são os principais componentes dos triglicerídeos, di e mono presentes nos óleos. Uma das principais formas de obtenção do glicerol está relacionada com a produção de biodiesel. Devido a crescente produção de biodiesel nos últimos anos, acabou levando a um excesso de oferta de glicerol, pois para cada 90 m³ de biodiesel produzidos a

partir da transesterificação, aproximadamente 10 m³ de glicerol são gerados (SAKA; ISAYAMA, 2009). Embora o glicerol seja bastante utilizado como subproduto em indústrias de cosméticos, sabões, medicamentos, etc, há muita oferta de glicerol e acaba saturando o mercado, levando a desvalorização desse produto e se tornando inviável a sua geração.

Nesse contexto, é importante que sejam estudados e desenvolvidos novos processos de viabilização da produção do glicerol ou que o mesmo seja evitado (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). Uma das propostas de produção de biodiesel que vem ganhando destaque é a adaptação da rota de produção do biodiesel, utilizando tipos de reagentes diferentes dos álcoois, capazes de sintetizar biocombustíveis e aditivos ao mesmo tempo (KOMINTARACHAT; SAWANGKEAW; NGAMPRASERTSITH, 2015).

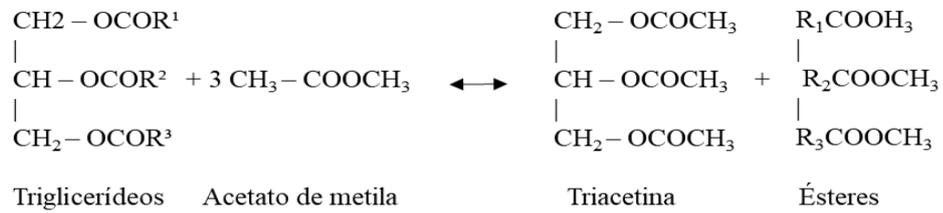
3.4.2 Interesterificação

Outro método de transesterificação de gorduras e óleo vegetais, com o propósito de produzir biodiesel é a interesterificação. Nessa técnica, o álcool de cadeia curta é substituído por ésteres carboxilados de dialquil carbonato e aquil acetatos. Entre os reagentes mais estudados, estão o dimetil carbonato e acetato de metila. Essa reação de interesterificação parte de um éster de cadeia curta para a formação de ésteres dos diferentes ácidos graxos existentes no óleo, se baseia na troca de cadeias carbônicas entre dois ésteres (reagentes) para a formação de outros dois ésteres (produtos), assim a reação é denominada dupla troca (XU et al., 2003).

Marx (2016) comparou o uso dos dois reagentes para a produção de biodiesel sem a formação do glicerol. Constatou que os dois demonstraram que podem produzir altos rendimentos de EMAG e subprodutos valiosos quando usados como receptor de acila para produção de biodiesel. O acetato de metila, em condições supercríticas, apresentou melhores resultados, além do mais, forma triacetina, um subproduto que pode servir de aditivo ao biodiesel.

A equação geral da estequiometria da reação de interesterificação de um triglicerídeo e acetato de metila é mostrada na Figura 9 (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010) Devido à alta capacidade do reagente se misturar e tornar a reação reversível necessita-se altas razões molares de Acetato de metila: Óleo para deslocar o equilíbrio e formar mais produtos.

Figura 9- Representação geral da interesterificação de TG e Acetato de Metila.



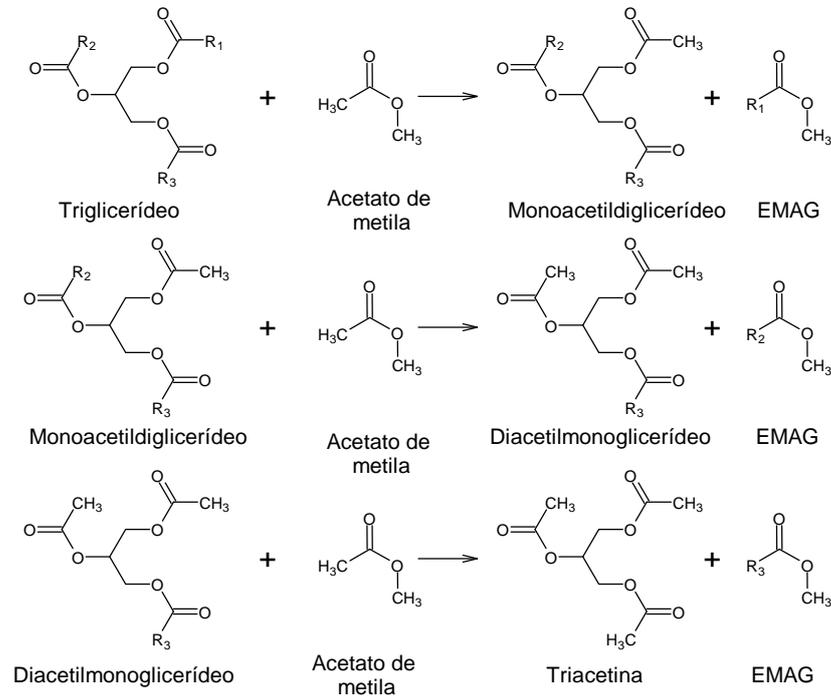
Utilizar o acetato de metila, como reagente, permite que a reação ocorra em três etapas consecutivas e reversíveis: Primeiramente os triglicerídeos (TG) são convertidos a monoacetildiglicerídeos (MADG), posteriormente os MADG são convertidos em diacetilmonoglicerídeos (DAMG) e, por fim, estes últimos são transformados em triacetato de glicerol ou triacetina (TA). Cada etapa reacional produz uma molécula de éster alquílico de ácido graxo, de acordo com a Figura 10.

O acetato de metila, também conhecido como AM, é um éster carboxilato com a fórmula $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$. Líquido inflamável com um cheiro agradável, parecido com de algumas colas e removedores de esmalte. Ele pode ser utilizado industrialmente como solvente, sendo fracamente polar e lipofílico, o que contribui para a solubilização com o óleo durante a reação, tornando as moléculas de TG solúveis no AM. O acetato de metila tem uma solubilidade de 25% em água à temperatura ambiente, sendo que sua solubilidade em água é maior quando exposto em temperatura elevada (CHEUNG; TANKE; TORRENCE, 2002).

A triacetina (TA) formada como subproduto na reação de interesterificação é de grande interesse, pois pode ser utilizada como aditivo ao biodiesel, não necessitando sua remoção ao final de processo, além de servir como plastificante, agente de gelatinização em explosivos e aditivo em tabaco, cosméticos e na indústria farmacêutica. Além disso, possui alta solubilidade, sendo solúvel em meio com baixa e elevada polaridade, podendo atuar assim como aditivo ao biodiesel, contribuindo para o melhoramento de propriedade do mesmo, como a fluidez e a viscosidade (MADDIKERI; PANDIT; GOGATE, 2013; NIZA et al., 2011).

Outra vantagem do acréscimo da TA ao biodiesel é a redução do ponto de fusão do produto, podendo ser facilmente usada em regiões mais frias. De acordo com Casas et al. (2010), a triacetina pode ser adicionada até 10% ao biodiesel, sem comprometer a qualidade, atendendo assim a norma europeia de comercialização de biodiesel EN 14214 e a Resolução brasileira N° 45 da ANP.

Figura 10- Reação de interesterificação para produção de EMAG.



Fonte: Adaptado de MADDIKERI; PANDIT; GOGATE., (2013).

Muitos trabalhos na literatura utilizaram o acetato de metila como solvente nas reações, se mostrando bastante eficiente. No trabalho de Nunes e Castilhos (2020), pesquisaram sobre a interesterificação do óleo de soja com acetato de metila utilizando o catalisador CaO. O mais alto teor de EMAG foi de 62,3%, obtido a 325°C, utilizando 10% em peso de catalisador e razão molar 1:40 de óleo: AM.

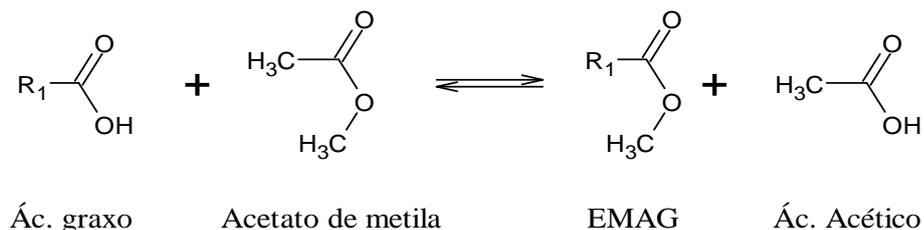
Tan, Lee e Mohamed (2010) propuseram a transesterificação com óleo de palma e acetato de metila sob condições supercríticas, sem utilizar catalisador, e obtiveram rendimentos muito promissores, chegando a quase 100% (97,6%) ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG), considerando o processo sem a geração do glicerol mais econômico em comparação com os processos convencionais.

Ribeiro et al. (2017) avaliaram a reação de interesterificação do óleo de macaúba com acetato de metila com diferentes catalisadores heterogêneos. Como o óleo de macaúba apresenta alto índice de acidez, ocorreu reação paralela de esterificação, a reação dos ácidos graxos livres com acetato de metila levou a formação de ésteres metílicos e ácido acético. Ao utilizar o catalisador γ -alumina, obtiveram em 1 hora de reação, 50,61% de EMAG e 1,88% de triacetina, à 250°C, 5% de massa de catalisador e razão molar de acetato de metila: Óleo de 30:1.

3.4.3 Transesterificação ácida ou acidólise

Os Ácidos Graxos Livres que fazem parte da composição de óleos e gorduras com elevado índice de acidez, também reagem com o solvente em uma reação, ocorrendo uma reação paralela à reação de interesterificação e transesterificação, denominada de transesterificação ácida ou acidólise (KETZER; DE CASTILHOS, 2021; RIBEIRO; ENZWEILER; CASTILHOS, 2021). Essa reação acontece entre o ácido carboxílico (AGL) e um éster (AM), formando outro ácido carboxílico (ácido acético) e outro éster (EMAG), ocorrendo em uma única etapa, na qual o AM reage com AGL formando EMAG e ácido acético, podendo ser observado na Figura 11 (MARX, 2016). Também pode ser denominada de reação de dupla troca, já que as cadeias carbônicas que formam cada um dos reagentes são substituídas para a formação dos produtos.

Figura 11- Reação de transesterificação ácida de AGL com AM.



Fonte: Adaptado de Marx (2016).

Quando é utilizado o óleo com um álcool leva a formação de ésteres metílicos e água, ocorrendo a reação de esterificação, porém, ao utilizar o acetato de metila, cada molécula de ácido graxo produz uma molécula de ácido acético, melhorando o rendimento do EMAG ao invés de propiciar a saponificação. Quando gerado, o ácido acético pode ser facilmente removido do produto final, por meio de evaporação, visto que seu ponto de ebulição é de 118,1°C.

Além disso, há estudos de que o ácido acético pode agir como um catalisador ácido em reações, pois quanto mais aumentava o teor de ácido acético, o rendimento de EMAG aumenta gradualmente também, na pesquisa desenvolvida por Saka e Isayama (2009). Campanelli e colaboradores (2010), também verificaram que a adição de 5% do ácido acético nos primeiros 50 min de reação melhora a produção global do biodiesel, devido ao efeito catalítico e a diminuição da decomposição térmica.

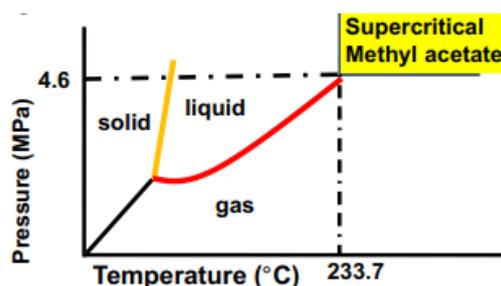
3.5 PRODUÇÃO SUPERCRÍTICA DE BIODIESEL

Embora as reações de transesterificação com catálise, alcalina ou ácida, apresentem eficiência e bons rendimentos, necessita muitas vezes de processo adicionais, encarecendo a produção de biodiesel. Frente a isso, vários estudos na literatura, buscam minimizar esses custos com a mesma eficiência de produção de EMAG através da interesterificação em condições supercrítica utilizando o acetato de metila (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010; DONÁ et al., 2013; FAROBIE; MATSUMURA, 2017; GOEMBIRA; SAKA, 2013; NIZA et al., 2013; PATIL et al., 2017; POSTAUE et al., 2019; TAN; LEE; MOHAMED, 2011).

As condições supercríticas se localizam acima do ponto crítico. A partir deste ponto não há mais distinção entre a fase líquida e gasosa de uma substância, caracterizando-se pela temperatura crítica, T_c , pressão crítica, P_c , e volume molar crítico, V_c , da substância. Em condições acima dos valores críticos, o fluido puro ou a mistura vai estar em uma fase supercrítica, possuindo características intermediárias entre as fases líquida e gasosa. Normalmente a densidade dos fluidos em condições supercríticas é similar à fase líquida, reforçando a ação que o solvente exerce na substância nesse estado. Já a viscosidade, a tensão superficial e a difusividade estão próximas aos valores da fase gasosa, favorecendo as propriedades de transporte do solvente e melhorando a transferência de massa. A aplicação de solventes em condições supercríticas ou próximas ao seu ponto crítico é baseada na observação experimental da característica que muitos gases apresentam de melhorar significativamente o seu poder de solubilização quando submetidos a altas pressões (PINNARAT; SAVAGE, 2008).

As condições supercríticas do acetato de metila são acima do $P_c=4,6$ Mpa e $T_c=233,7^\circ\text{C}$ (Figura 12). A taxa de reação da interesterificação em condições supercríticas é mais lenta quando comparada com a transesterificação supercrítica exigindo condições mais severas de pressão e temperatura, podendo levar a decomposição dos compostos (MARX, 2016).

Figura 12- Condições críticas do acetato de metila.



Fonte: Farobie e Matsumura (2017).

O uso do método supercrítico apresenta muitas vantagens quando comparado ao método de catalítico. Segundo He; Wang; Zhu (2007), algumas vantagens que podem ser destacadas são: Processo de purificação e de separação do catalisador e dos produtos saponificados não é necessário, pois nenhum catalisador é utilizado na reação; a reação supercrítica necessita de um tempo de reação mais curto do que a reação de transesterificação catalítica; as matérias-primas podem ser de baixa qualidade, uma vez que elevados teores de ácidos graxos livres e água não apresentam efeito negativo na reação. A maior desvantagem do método supercrítico é o consumo de energia, pois em muitas das condições, requerem altas temperaturas e pressões, e também consomem muito solvente, pois necessita-se de altas razões.

Trentini et al. (2020), analisaram a produção de EMAG e TA, a partir do resíduo da caixa de gordura, usando acetato de metila sob condições pressurizadas. Os experimentos avaliaram o efeito da temperatura, tempo de residência, adição de água e teor de ácidos graxos livres na formação de EMAG e TA. Os resultados mostram que o aumento da temperatura favorece a produção de EMAG nos primeiros 10 min de reação e a partir de 20 min o rendimento aumenta com 300°C e diminui a 325°C. A adição de até 5% em peso de água apresentou rendimento semelhante. A reação com AM (5% em peso de água) forneceu uma amostra com 57% de EMAG e 1,4% em peso de TA.

As reações em modo contínuo, atualmente estão sendo o motivo de vários estudos, pois através da configuração do reator contínuo é possível ter mais controle das variáveis de processo (BUNYAKIAT et al., 2006; HE; WANG; ZHU, 2007). Silva et al., (2007) verificaram o processo contínuo para produção de biodiesel de soja em etanol supercrítico empregando reator com pressões de 200 bar e temperaturas em torno de 350°C. A principal vantagem é que elevadas pressões podem ser mais facilmente controladas e operadas, fornecendo bons rendimentos do processo.

Vieitez et al. (2008) estudaram a influência da reação de transesterificação em processo contínuo de óleo de soja com etanol, em condições supercríticas. Concluíram que em 350°C e 20 MPa, com razão molar de óleo: Metanol de 1:40, obtiveram 77,5% de ésteres metílicos de ácidos graxos, sem adição de água, e 68,1% com 10% de teor de água. Atribuíram esses valores devido a decomposição e isomerização dos ácidos graxos insaturados.

Bunyakiat e colaboradores (2005) investigaram a produção contínua de biodiesel, através da transesterificação com metanol supercrítico e óleo de palma. Perceberam que os melhores resultados foram encontrados na temperatura de 350°C, razão molar 1:40 e pressão de 190 bar, onde a conversão encontrada foi de 95% em aproximadamente 13 min de reação.

Doná et al. (2013) investigaram a produção de biodiesel com acetato de metila supercrítico em um reator de leito compactado. Os experimentos foram realizados na pressão de 20 MPa. A temperatura variou entre 300 e 400°C, e a proporção da massa de óleo para acetato de metila variou entre 1: 2 e 1: 5. A fim de comparação, foram analisados dois óleos diferentes: Óleo de soja e óleo de macaúba. Os resultados obtidos foram de 44% de rendimento de éster para o óleo de soja a 350°C, 45 min de tempo de reação e razão mássica de óleo: Acetato de metila 1:5. Nesta condição também foi alcançada uma decomposição de 48%. Para o óleo de macaúba, o mais alto rendimento de éster foi de 83% com uma decomposição de 17%, alcançada a 325°C, razão mássica óleo: Acetato de metila de 1: 5 e 45 min de tempo de reação.

Visioli e colaboradores (2016) analisaram a produção de biodiesel através do DDOS e etanol em condições pressurizadas, sem utilização de catalisador. Os autores constataram que o aumento da temperatura, pressão e tempo de residência no reator aumentou a conversão de AGL, enquanto o aumento da razão molar de etanol:AGL diminuiu a conversão. Foi obtido cerca de 87% de conversão de AGL, em 20 MPa, 275°C, 20 min e razão molar etanol:AGL de 7: 1.

Visioli et al (2018) estudaram a produção de EMAG e TA em condições pressurizadas em reator contínuo, a partir de acetato de metila e polpa de macaúba. Perceberam que com o aumento de temperatura, aumentava o conteúdo de ésteres e de triacetina. O melhor rendimento de EMAG foi obtido em 325°C, razão mássica de AM: Óleo de 1:1 e pressão de 20 MPa. Além disso, com o aumento da razão mássica houve acréscimo de triacetina em elevadas temperaturas.

3.6 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Como é possível observar em trabalhos já citados, em reações de interesterificação supercríticas, normalmente em temperaturas acima de 300°C, após tempos de residências maiores pode se observar um decréscimo no rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos. Isso ocorre, porque no método supercrítico há necessidade do emprego de altas temperaturas e pressões. Em decorrência disso, se torna necessário o estudo da estabilidade térmica dos ácidos graxos.

Komintarachat; Sawangkeaw e Ngamprasertsith (2015) pesquisaram sobre a reação de interesterificação do óleo de palma e o acetato de etila, em condições supercríticas com fluxo contínuo, obtiveram 90,9% sem adição de água, razão molar de óleo: Acetato de 1:30, 350°C a

160 bar, porém, foi observado que a partir de 380°C, os valores da decomposição afetaram o rendimento de EMAG e TA.

Knothe e Steidley (2005) avaliaram a estabilidade oxidativa dos ésteres metílicos, e descreveu que a oxidação é mais propícia quando é utilizado elevadas temperaturas. Os triglicerídeos podem sofrer reações de oxidação, hidrólise, polimerização e pirólise, quando submetidos a elevadas temperaturas por maiores tempo de reação. Além disso, foi averiguado também que a presença de duplas ligações nas cadeias carbônicas favorece a oxidação dos ácidos graxos e que o C18:2 (linoleato) e C18:3 (linolenato) são mais susceptíveis a ocorrência de tais reações.

Quesada-Medina e Olivares-Carrillo (2011) quantificaram e determinaram os produtos da decomposição térmica, de acordo com as condições experimentais, a decomposição dos ésteres insaturados começou a se acentuar na temperatura de 300°C e pressão de 26MPa, já para os ésteres saturados a decomposição se agravou em temperatura e pressão maiores (350°C e 43 MPa).

De acordo com Figueroa (2016) manter a estabilidade térmica é uma das mais importantes preocupações na produção de biodiesel supercrítico de alto rendimento. No trabalho eles avaliaram óleo de mamoma com metanol em condição supercrítica em reator batelada. O rendimento máximo de EMAG foi de 96,5%, obtido a 300°C e 21 MPa em 90 min. Nessas condições, a conversão dos triglicerídeos foi completa e não ocorreu decomposição térmica de EMAG. O grau máximo de decomposição térmica (80,9%) foi produzido a 350°C (43 MPa) e 90 min.

Postaue et al. (2019) analisou a produção contínua de EMAG e TA, usando óleo de crambe e AM, sem uso de catalisadores. Os autores verificaram que ao adicionar AM no meio reacional, obtinham pouca diferença no rendimento de EMAG. Em temperatura mais altas havia aumento da formação de ésteres nos primeiros min de reação, porém em tempos maiores, na temperatura de 350°C, houve o decaimento dos ésteres. A composição da amostra revelou um alto nível de decomposição de linoleato e linolenato.

3.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE O REFERENCIAL TEÓRICO

No referencial teórico buscou-se levantar informações relevantes, juntamente com os trabalhos desenvolvidos sobre a transesterificação, interesterificação e transesterificação ácida para a produção de biodiesel, sendo este considerado um biocombustível renovável e muito importante para a matriz energética. Devido ao aumento do uso desse biocombustível, notou-

se a necessidade de estudos de rotas alternativas para sua produção, tornando mais economicamente viável.

Após realizar a pesquisa, percebeu-se que o uso de matérias-primas de boa qualidade para a produção de biodiesel encarece a produção, além de favorecer a competição na produção de alimentos utilizando óleo vegetais comestíveis. Nesse sentido, o uso de matérias-primas de baixo valor agregado e com elevada acidez, tornam-se principais fontes de estudo, com o intuito de diminuir os custos de produção, além de favorecer a destinação dessas matérias-primas.

Pode ser observado diversas tecnologias de produção de biodiesel, como os processos catalíticos, enzimáticos ou em condições supercríticas. Verificou-se que a rota mais utilizada em indústrias é a transesterificação, formando glicerol como subproduto, que está desvalorizado e saturado no mercado. Com base nisso, a interesterificação com acetato de metila surge como um método bastante difundido pelos pesquisadores, pois o glicerol não é formado nesse método.

Apesar de constar bastantes trabalhos sobre os tópicos apresentados, percebeu-se a falta de estudos sobre o uso do DDOS, que apresenta grande potencial de diminuição de custo associado a produção do biodiesel. Apesar disso, há poucos relatados de seu uso na literatura, principalmente, utilizando a rota sem a formação do glicerol, com o acetato de metila em condições supercríticas. Devido a isso, nota-se a importância da pesquisa desenvolvida sobre utilização dessa matéria-prima de baixo custo, com elevada acidez, considerado um resíduo na indústria do refino de óleo de soja, no que se refere a produção de biodiesel.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo, são abordadas as especificações dos materiais utilizados para o desenvolvimento dos experimentos de reações em condições supercríticas em regime contínuo, utilizando Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS) e Acetato de Metila (AM). A descrição dos equipamentos e procedimentos realizados para a obtenção e análise de ésteres metílicos de ácido graxo (EMAG) ou biodiesel também é apresentada neste capítulo.

4.1 MATERIAIS

As reações foram realizadas utilizando como reagente o acetato de metila (ReagentPlus®, 99%) da Sigma Aldrich e o DDOS proveniente da indústria Camera, sendo que o mesmo foi duplamente filtrado com papel filtro, a fim de eliminar possíveis impurezas que inviabilizariam a realização da reação.

Para a caracterização do óleo e a quantificação de EMAG, foram utilizados padrões internos como a tricaprina, o heptadecanoato de metila, além da utilização do heptano 99%. Na análise de convertibilidade e de decomposição foram utilizados o álcool metílico (Neon, PA), NaOH, NaCl e BF₃ metanólico e outros padrões de referência, que incluem palmitato de metila, oleato de metila, linoleato de metila e linolenato. Todos os produtos são de procedência Sigma Aldrich.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO DDOS

O teor de água do destilado da desodorização do óleo de soja foi determinado através da titulação volumétrica de Karl Fischer. Para a determinação do percentual de Ácido Graxo Livre do óleo foi utilizado o método de titulação descrito na metodologia Ca 5a - 40, recomendado pela AOCS (Associação Americana de Químicos de Óleos).

Para a análise da composição de ácidos graxos do óleo utilizou-se o método adaptado de Hartman e Lago (1973), utilizando solução de cloreto de amônio e ácido sulfúrico em metanol como agente esterificante e solução de potassa metanólica (ANTONIASSI et al., 2018). Para a identificação, utilizou-se um tubo falcon de 50 mL, sendo pesado 0,1 g do óleo e misturado com 1,5 mL da solução de potássio metanólica, aquecendo por 5 min. Esperou-se esfriar para adicionar mais 4,5 mL da solução esterificante sendo aquecida novamente por 5 min. Posteriormente foi adicionado 10 mL de heptano e 10 mL de água destilada, agitando bem até

obter a separação das fases. Disto, 1 μL foi injetado no cromatógrafo a gás (Shimadzu GCMS-QP2010). O equipamento possui detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar RTX-Wax (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μm) que seguiu a seguinte programação de temperaturas. Partindo de 60 $^{\circ}\text{C}$, usou-se taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 200 $^{\circ}\text{C}$ e taxa de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 240 $^{\circ}\text{C}$, temperatura na qual permaneceu por 7 min. As temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas para 250 $^{\circ}\text{C}$. O gás de arraste utilizado foi o hélio, com velocidade de 35 cm/s e razão split de 1:60. Os ácidos graxos foram identificados pela comparação do tempo de retenção dos picos da amostra com os picos de padrão de EMAG.

4.2.1 Convertibilidade

Os óleos vegetais brutos podem conter compostos não conversíveis em ésteres e por isso, não serem totalmente convertidos nestes compostos. Neste caso, o valor máximo de conversão seria menor que 100%. Para analisar a convertibilidade do óleo foi utilizada a metodologia baseada em Gonzalez et al., (2013). Pesou-se cerca de 20 mg do DDOS filtrado em dois (duplicata) tubos de ensaio com tampa, após foi adicionado 1,5 mL de solução metanólica de NaOH (0,5 mol/L) com o pipetador automático em cada tubo. Em seguida, os tubos foram bem fechados e colocados em um recipiente com água a 100 $^{\circ}\text{C}$, deixando transcorrer 10 min, retiraram-se os mesmos e esperou-se 1 minuto para resfriar. O próximo passo foi adicionar 2 mL de solução metanólica de BF₃ 14% e aquecer por 100 $^{\circ}\text{C}$ por mais 5 min. Por fim, foi adicionado 2 mL de hexano e 5 mL de solução saturada de NaCl com a pipeta graduada. Em seguida, a mesma foi deixada em repouso para que ocorresse a decantação da mistura. A fase superior foi coletada com uma pipeta de vidro e transferida para os vials, previamente pesados. Os vials foram levados para a estufa a 100 $^{\circ}\text{C}$ com o sobrenadante. Após alguns min, os vials contendo somente o óleo e outros compostos que não foram evaporados foram retirados e novamente pesados. Finalmente, adicionou-se 500 μL do padrão interno de heptadecanoato de metila e 1 mL de hexano para realizar a quantificação cromatográfica dos ésteres, conforme o procedimento descrito no item 3.4. A convertibilidade foi obtida utilizando a Equação 1.

$$\text{Convertibilidade (\%)} = \frac{\sum A-A_{PI}}{A_{PI}} \frac{C_{PI}V_{PI}}{m} \times 100 \quad (1)$$

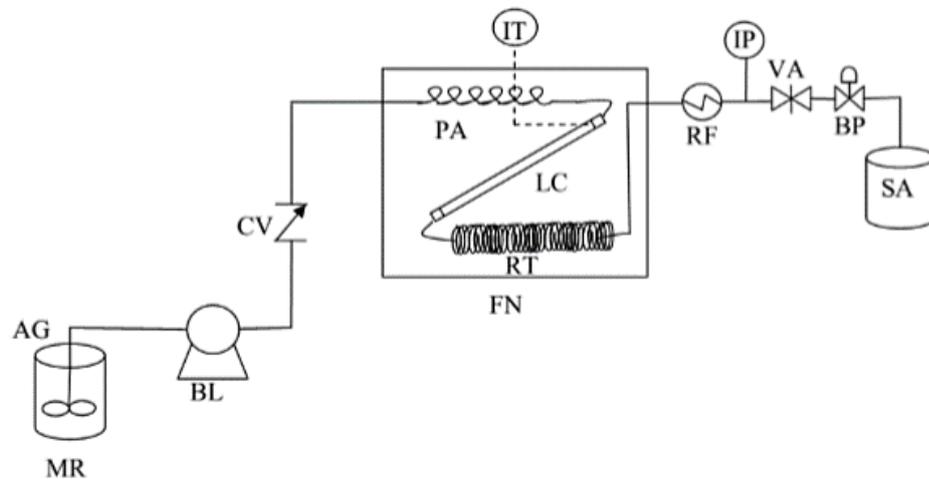
Sendo que A são as áreas dos ésteres no cromatograma, PI se refere ao padrão interno da análise, C e V são concentração e volume do padrão interno utilizados na amostra e m se refere à massa de óleo.

4.3 APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todas as reações em condições supercríticas foram realizadas em reator contínuo descrito por Visioli et al. (2018), conforme mostra o esquema da Figura 13. A unidade reacional é constituída por um agitador magnético (AG), mantendo a mistura reacional (MR) homogeneizada, uma bomba de líquido de alta pressão (BL), zona de pré-aquecimento na entrada do forno de aquecimento (PA), um forno de aquecimento (FN) com temperatura monitorada por termopares (IT) acoplados em um reator de leito fixo (diâmetro externo de 3/8" e aço inox 316), preenchido com pérolas de vidro de 3 mm (LC) com filtros de aço sinterizado na entrada e na saída, um reator em espiral (aço inox 316 com diâmetro externo de 1/8") (RT), zona de resfriamento (RF), válvulas de retenção (CV), agulha (VA) e de redução de pressão (BP), e saída da amostra (SA). O aparato experimental permitia o controle de vazão, temperatura e pressão. A vazão requerida era inserida na bomba, a pressão era controlada manualmente por uma válvula agulha observando a pressão indicada no transdutor de pressão (IP), e o controle da temperatura era feito pelo controlador do forno.

O experimento foi iniciado com a passagem de etanol para limpeza do reator, para que qualquer sujeira que possa interferir nos resultados seja eliminada nesse processo. Juntamente com a limpeza, iniciou-se o aquecimento do forno. Quando a temperatura do forno estava próxima da temperatura desejada, iniciava-se a passagem da mistura reacional de DDOS com acetato de metila com determinada razão mássica, no reator contínuo em uma vazão volumétrica especificada na bomba de alta pressão. No momento que a mistura preenchia todo o volume do reator e começava a sair do sistema, o reator era pressurizado até atingir a pressão de 20 MPa, para posteriormente começar a contar o primeiro tempo de residência. Foi necessária a estabilização da temperatura e da pressão para começar a contabilizar o tempo. Somente após três tempos de residência para garantir que o estado estacionário fosse atingido, segundo metodologia aplicada por Silva et al. (2007), foi realizada a coleta. As amostras foram posteriormente levadas até a estufa a 120°C, por uma noite, para eliminar o excesso do acetato de metila e o ácido acético formado nas reações.

Figura 13- Esquema da unidade experimental.



Fonte: Visioli et al. (2018).

As condições supercríticas do AM se encontram em temperaturas acima de 233,7°C e pressões superiores a 4,6 MPa (FAROBIE; MATSUMURA, 2017). Na literatura pode-se observar que a temperatura de melhor eficiência na produção supercrítica dos ésteres metílicos, de diferentes óleos, é conseguida entre 325°C a 400°C (DONÁ et al., 2013; FAROBIE; MATSUMURA, 2017; GOEMBIRA; SAKA, 2013; POSTAUE et al., 2019; TAN; LEE; MOHAMED, 2010; VISIOLI et al., 2018). Em relação a pressão, estudos comprovam que a mais eficiente seria aproximadamente 20 MPa (BUNYAKIAT et al., 2006; CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010).

De modo a avaliar a produção de biodiesel, em reator contínuo entre o AM e o DDOS em condições supercríticas foram realizados experimentos variando a temperatura, razão mássica entre AM:DDOS e tempo de residência. O tempo de residência foi definido a partir do volume do reator e a vazão volumétrica da alimentação da mistura reacional. O volume total das duas seções do reator (Leito fixo e espiral) é de 35,15 mL. De acordo com a Equação 2, foi possível obter as vazões a serem modificadas e controladas pela bomba, para os tempos de residência de 7,5, 10, 20, 30 e 40 min de reação.

$$Q = \frac{V}{t} \quad (2)$$

Sendo:

Q = Vazão de alimentação da mistura reacional (mL/min);

V = Volume do reator (mL);

t = Tempo de residência (min).

Neste trabalho, as reações foram conduzidas em temperaturas de 275°C, 300°C, 325°C e a 20 MPa, a fim de verificar o melhor rendimento em ésteres e menor degradação dos produtos pelo seu comportamento cinético. As razões mássicas AM: DDOS utilizada para esses experimentos foram de 0,5:1, 1:1 e 2:1, representada em termos de razões molares aproximadas de AM:DDOS 5,88:1; 11,76:1 23,53:1, calculada a partir da massa de substratos multiplicando pela massa molar do óleo (com base no óleo de soja comercial) e a partir desse resultado, dividiu-se pela massa molar do AM. Na Tabela 2 pode-se observar as condições escolhidas para a sequência dos experimentos realizados.

Tabela 2- Condições experimentais avaliadas para a produção supercrítica de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Variável	Valores
Pressão (MPa)	20
Temperatura (°C)	275, 300, 325
Razão mássica AM:DDOS	0,5: 1, 1:1, 2:1
Tempo de residência (minuto)	7,5, 10, 20, 30 e 40

Todos os experimentos foram conduzidos com o reator de leito fixo preenchido com pérolas de vidro de 3 mm. Com o objetivo de avaliar o efeito da transferência de massa sobre o rendimento da reação supercrítica de óleo em acetato de metila foi determinada a melhor condição dos experimentos e realizados mais dois experimentos com tamanho de pérolas de vidro diferentes. Fixou-se a temperatura em 300°C, a pressão em 20 MPa e a razão mássica óleo: Acetato de metila 1:1 e nestas condições, foram realizados experimentos com pérolas de 4 mm e 2 mm.

4.4 QUANTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS REACIONAIS

4.4.1 Teor de Ésteres, Ácidos Graxos Livres, Triacetina e Triglicerídeos

A concentração de ésteres metílicos de ácido graxos, ácidos graxos livres, triacetina e de triglicerídeos nas amostras coletadas na unidade experimental foi determinada, por cromatografia gasosa (marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010). Este equipamento opera

com detector FID a 380°C e coluna capilar ZB-5HT (15 m × 0,32 mm × 0,10 µm) programada para as seguintes temperaturas: 70°C por 1 min, taxa de 15°C/min até 190°C, taxa de 7°C/min até 260°C e taxa de 20°C/min até 380°C durante 5 min. Hélio foi o gás de arraste com velocidade de 35 cm/s e a razão split de 1:60.

Primeiramente, cada amostra foi filtrada utilizando o filtro de seringa, para que não danificasse a coluna capilar do cromatógrafo, caso houvesse algum resíduo sólido. Após, foi pesado cerca de 20 mg da amostra em balão volumétrico de 2 mL, adicionando em seguida, os padrões internos, onde foram utilizados 100 µL de uma solução de tricaprina (10.000 mg/L em piridina) e 500 µl de uma solução de heptadecanoato de metila (10.000 mg/L em piridina). Prosseguindo, foi adicionado 1 mL de hexano à solução no balão volumétrico. Por último, deu-se a transferência desta solução aos vials, que levados para posterior análise.

Após transcorrer o período de análise, foi determinada a quantidade de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG), triacetina (TA), Ácidos Graxos Livres (AGLs) e triglicerídeos (TG), através da Equação 3.

$$x_i = \left(\frac{A_i \times m_{PI}}{A_{PI} \times m_{amostra}} \right) \times \frac{1}{FRR_i} \quad (3)$$

Sendo:

x_i = Fração mássica não volátil (%);

A_i = Área do cromatograma do composto analisado (i = EMAG, AGLs, TA e TG);

m = Massa no balão volumétrico (mg);

PI = Padrão interno de referência do composto analisado;

FRR_i = Fator de resposta relativo para $\frac{i}{PI}$.

O rendimento dos ésteres (EMAG) de cada amostra foi determinado de acordo com a Equação 4, conforme Postau et al. (2019).

$$Rendimento\ EMAG(\%) = 100 \times \left(\frac{x_{EMAG}}{Convertibilidade} \right) \quad (4)$$

Para a quantificação do rendimento da TA produzida na reação, utilizando o acetato de metila, foi determinado a quantidade máxima de TA ($x_{TA\ máximo}$) que poderia ser formada através da quantidade inicial de TG. A Equação 6 foi utilizada para determinar o rendimento de TA. Onde x_{TA} é a fração de massa de triacetina e $x_{TA\ máximo}$ é a quantidade máxima de

triacetina que pode ser obtida descrita pela Equação 5, considerando que todos os TG fossem convertidos a TA.

$$TA_{m\acute{a}xima} = \frac{\text{Quantidade de TG na amostra (mol)}}{218} \quad (5)$$

$$\text{Rendimento TA (\%)} = 100 \times \left(\frac{x_{TA}}{x_{TA \text{ m\acute{a}xima}}} \right) \quad (6)$$

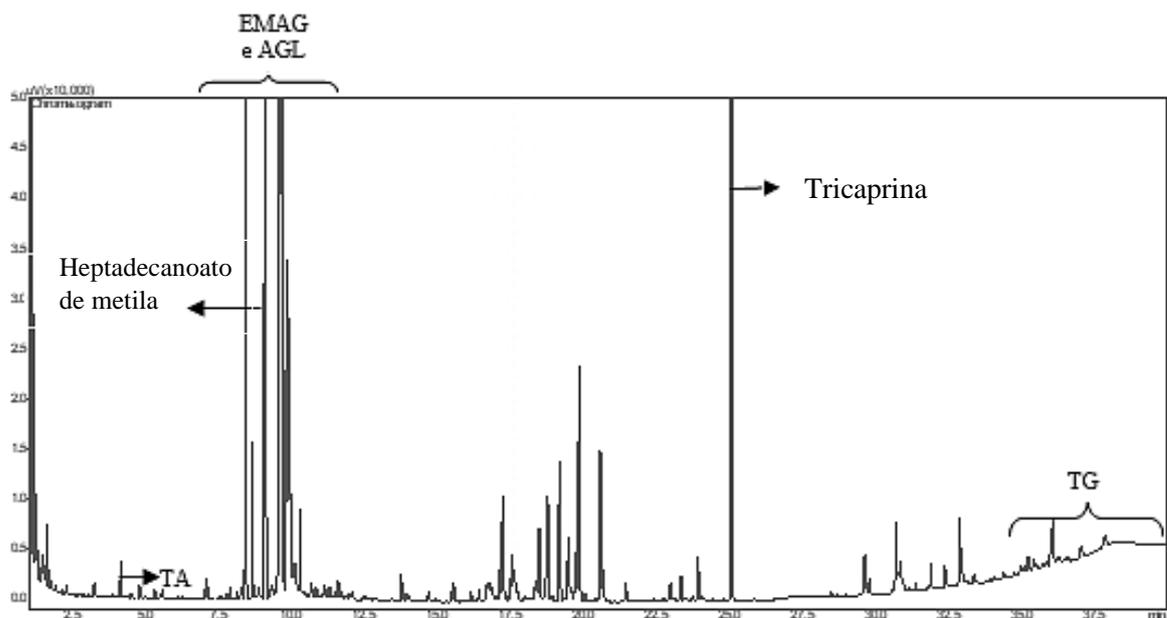
O consumo dos reagentes (AGL e TG) foi calculado com a Equação 7.

$$\text{Consumo dos reagentes (\%)} = 100 \times \left(\frac{x_i}{C_i} \right) \quad (7)$$

onde C_i é a fração de massa inicial de AGL e TG encontrada no DDOS e x_i é a fração mássica restante de AGL e TG após a reação, obtido através de análises cromatográficas.

Na Figura 14, é demonstrado um exemplo do cromatograma que corresponde as reações nas condições de razão mássica AM:DDOS 1:1, a temperatura 300°C no tempo de residência de 10 min. Apresenta os compostos estudados e identificados neste trabalho. Contém também, os compostos intermediários das reações, que não foram possíveis identificar e quantificar.

Figura 14 - Cromatograma típico das amostras de reações com DDOS e acetato de metila.



4.4.2 Decomposição dos ácidos graxos

Para determinar o grau de decomposição dos ácidos graxos, seguiu-se a metodologia utilizada por Vieitez et al.(2008). Inicialmente, foi realizado o procedimento de acordo com o item 4.2.1, a fim de derivatizar todos os ácidos graxos (mono-, di- e triglicerídeos, ácidos graxos livres e ésteres) em seus correspondentes ésteres metílicos. Para ser avaliada a porcentagem de degradação, partiu do princípio de que o ácido palmítico (C 16:0) não é passível de degradação, por ser mais estável que os outros ácidos graxos (IMAHARA et al., 2008; QUESADA-MEDINA; OLIVARES-CARRILLO, 2011). As amostras foram tratadas com a solução metanólica de BF₃, e posteriormente levadas para análise cromatográfica, conforme descrito no item 4.4.1. O grau de decomposição foi determinado por meio da Equação 8, sendo feita a comparação entre as concentrações dos ácidos graxos presentes no óleo antes e depois da reação.

$$Decomposição (\%) = 100 \times \left[1 - \left(\frac{\sum P_i}{P_{16:0}} \right)_s \times \left(\frac{P_{16:0}}{\sum P_i} \right)_o \right] \quad (8)$$

Sendo:

$\sum P_i$ = É o somatório da porcentagem de todos os ésteres etílicos de ácidos graxos;

$P_{16:0}$ = É a porcentagem de C:16 presente no óleo e no produto

O “s” e “o”subscritos indicam que as expressões entre ambos foram calculadas considerando a composição do produto das amostras e o óleo original, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão abordados os resultados pertinentes as reações realizadas no reator tubular em condições supercríticas, utilizando o DDOS com acetato de metila, em diferentes tempos, temperaturas e razões mássicas, sob pressão constante. Também serão abordados os resultados sobre as características do DDOS, juntamente com os valores de rendimento de EMAG obtidos, além da decomposição térmica dos ésteres.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

As características do DDOS são apresentadas na Tabela 3. Os valores determinados neste trabalho para teor de água, triglicerídeos e ácidos graxos livres são próximos aos valores encontrados em outros trabalhos da literatura como de FACIOLI; BARRERA-ARELLANO (2002); VISIOLI et al. (2016) e YIN et al. (2016). O elevado teor de ácidos graxos livres indica que o DDOS é um resíduo ácido, no qual grande parte dos compostos esterificáveis são originários desses ácidos graxos livres. A convertibilidade é o teor máximo de ésteres de ácidos graxos que pode ser obtido utilizando essa matéria-prima, considerando que em torno de 50 % dos compostos são esterificáveis e o restante é composto por materiais ou impurezas não passíveis de formar ésteres.

O resíduo DDOS apresenta valores elevados de ácidos graxos insaturados, destacando-se entre eles, o ácido linoléico, seguido por ácido oléico, palmítico, linolênico e o ácido esteárico, demonstrando concordância com o resultado de outros trabalhos, como o de Benites et al., (2009) que haviam realizado a caracterização do DDOS.

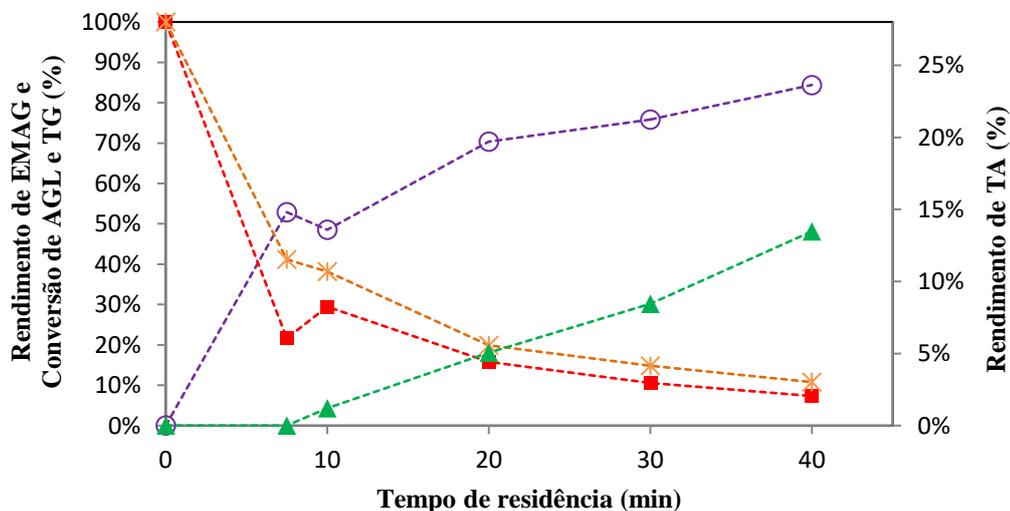
Tabela 3- Propriedades determinadas do DDOS.

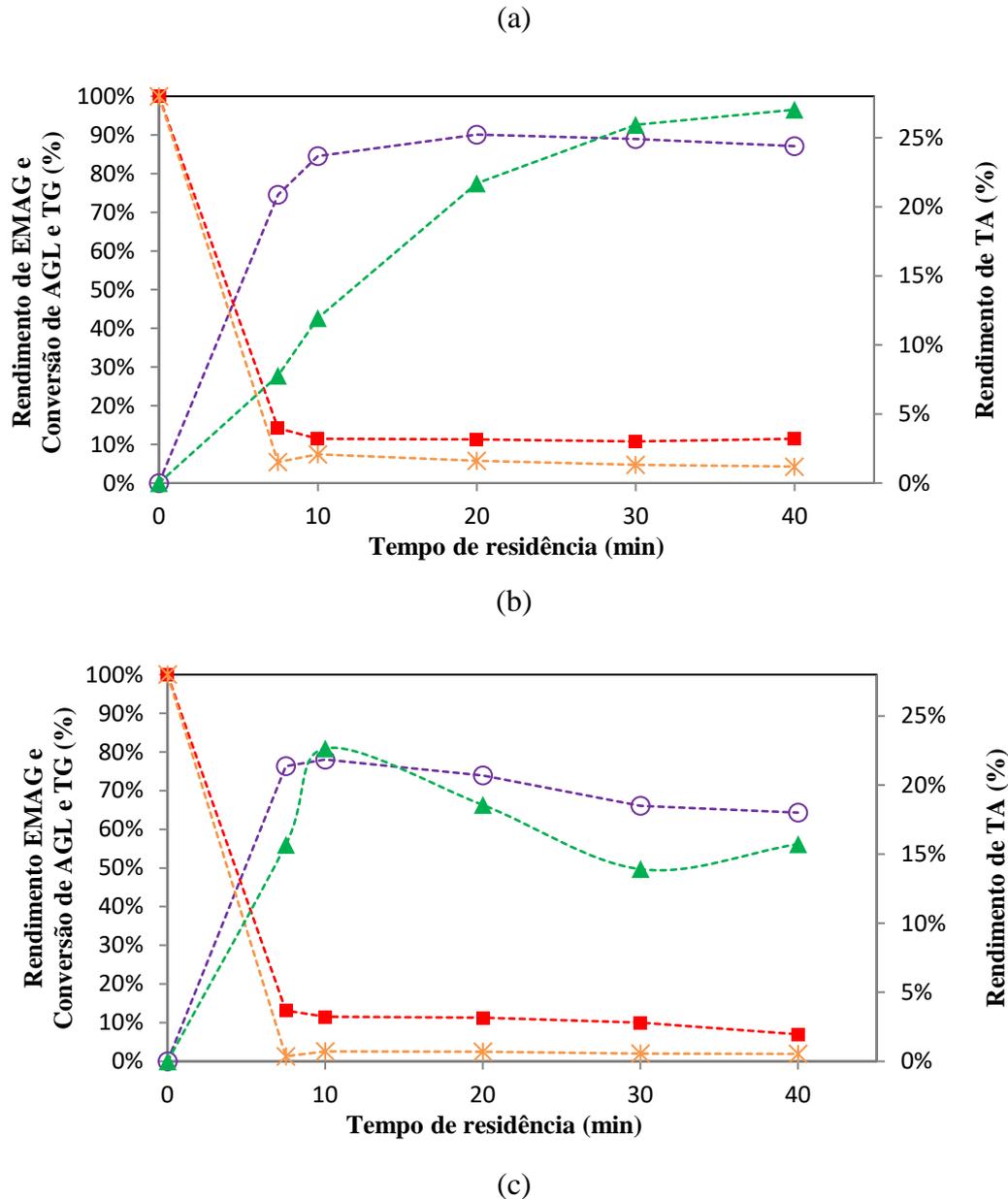
Propriedades do DDOS	Valor medido (% m/m)
Teor de água	0.24 ± 0,005
Convertibilidade	51.48 ± 2,06
Ácidos Graxos Livres	41.09 ± 0,107
Perfil de Ácidos Graxos	
Ácido Palmítico C16:0	12.55 ± 0,00042
Ácido Esteárico C18:0	3.57 ± 0,00016
Ácido Oléico C18:1	25.41 ± 0,00057
Ácido Linoléico C18:2	49.67 ± 0,00051
Ácido Linolênico C18:3	4.79 ± 0,000028
Outros	4.01 ± 0,00053

5.2 EFEITO DA TEMPERATURA E TEMPO DE RESIDÊNCIA

Na Figura 15, estão representados o consumo dos principais componentes do DDOS (AGL e TG) e o rendimento dos produtos das reações de interesterificação e transesterificação ácida (EMAG e TA) nos diversos tempos de residência e temperaturas com razão mássica 1:1. Na Figura 15a, na temperatura de 275°C, houve um aumento no rendimento de EMAG gradativo com os tempos de residência, atingindo 84,4 % no tempo de residência de 40 min. O mesmo aconteceu para o rendimento de TA, que chegou a 13,5% no referido tempo. A concentração de AGL e TG tiveram uma diminuição ao longo do tempo, indicando o consumo destes compostos. A partir deste resultado, considerando a formação de EMAG, pode-se afirmar que há um bom indicativo da ocorrência das reações de interesterificação e transesterificação ácida. Em relação ao rendimento de EMAG, o mesmo não ocorre na Figura 15b, com temperatura de 300°C, pois o teor de EMAG começa a apresentar uma leve tendência a diminuição depois de 20 min de reação. Porém, mesmo assim, foi atingido o significativo resultado de 87,7% de rendimento, de modo que o comportamento para TA foi de expressivo rendimento chegando a 27%. O perfil de AGL e TG também decaiu, mas de forma mais rápida do que a Figura 15a, devido a maior temperatura, atingindo valores constante. Na figura 15c com temperatura de 325°C, nota-se que o teor de EMAG e de TA começam a decair a partir de 10 min de reação, indicando que em temperaturas elevadas e tempos longos há possibilidade de decomposição dos ésteres formados.

Figura 15- Rendimentos de EMAG (○) e TA (▲) e consumos de TG (*) e AGL (■) com razão mássica AM:DDOS de 1:1 e pressão de 20 MPa a (a) 275 °C, (b) 300 °C e (c) 325 °C.

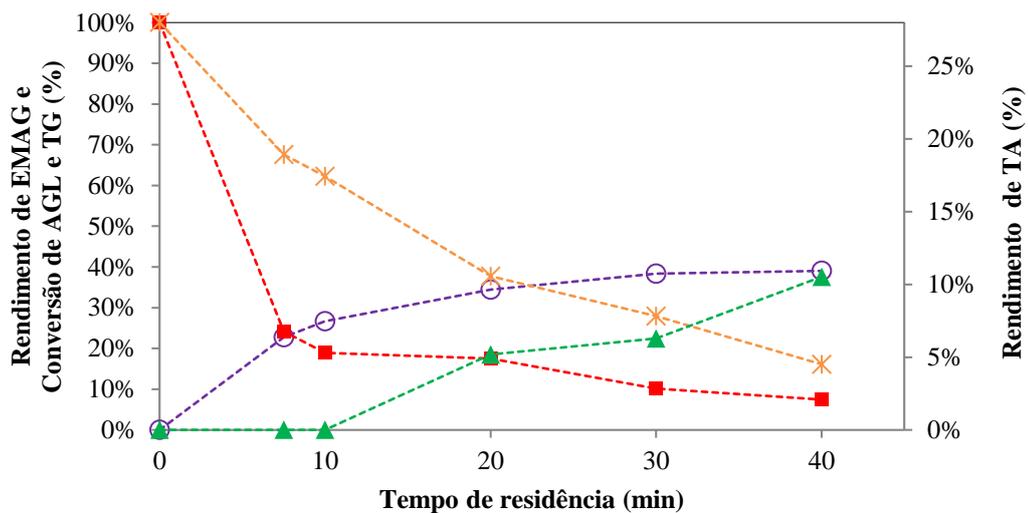




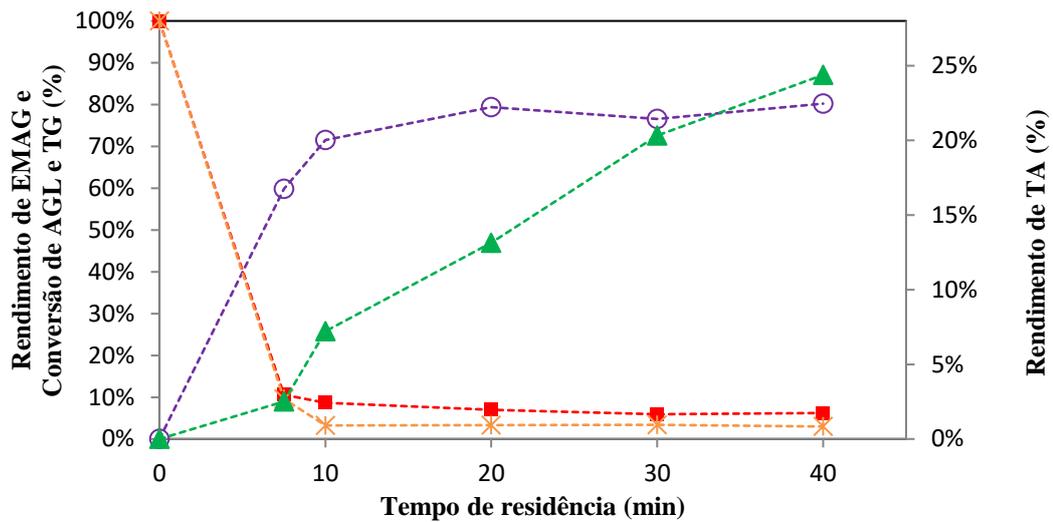
Os perfis de AGL, TG, EMAG e TA com razão mássica AM:DDOS 2:1 são mostrados na Figura 16. Na Figura 16a pode-se observar que o rendimento de EMAG é maior no tempo de 40 min, cerca de 40%. Verifica-se também, que os perfis de consumo de AGL e TG decrescem em velocidades distintas, sendo que a velocidade do consumo de AGL é maior do que TG. Isso indica, que nestas condições, a taxa de reação de transesterificação ácida é maior do que a interesterificação. Esta hipótese, segundo Ribeiro et al., (2018) é corroborada pelo perfil do rendimento de TA, que é produzida somente pela reação de interesterificação e alcança valores mais expressivos depois de 10 min. Assim, estes perfis são um indicativo de que o EMAG produzido até 10 min de reação é devido majoritariamente a reação de transesterificação ácida e não de interesterificação. Na figura 16b, o rendimento de EMAG é maior e não há acréscimo na produção a partir de 20 min, apresentando um comportamento diferente da Figura

16a, atingindo cerca de 80% de rendimento em 40 min. Há formação de TA com o passar do tempo desde o início do processo, atingindo rendimento em cerca de 25%. Essa diferença em relação a Figura 16a é devido ao aumento de temperatura, que faz com que sejam maiores as taxas de reação de interesterificação e transesterificação ácida, o que pode ser visualizado também pelos perfis de consumo de AGL e TG que apresentaram velocidades de consumo semelhantes. Na figura 16c, é notório o decaimento de produção de EMAG depois dos 10 min e de TA após 30 min, indicando novamente uma maior decomposição dos ésteres e de TA em temperaturas elevadas. O AGL e o TG sofreram decaimento ao longo do tempo para todas as condições atingindo os valores mais baixos de concentração antes de 10 min de reação, com uma maior velocidade de consumo proporcionada pela temperatura mais elevada.

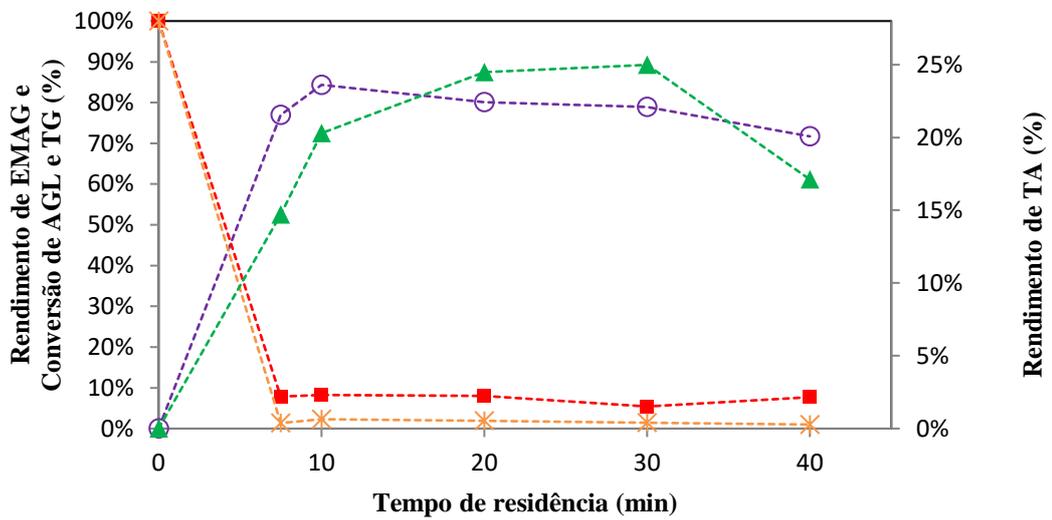
Figura 16- Rendimentos de EMAG (\circ) e TA (\blacktriangle) e consumos de TG ($*$) e AGL (\blacksquare) com razão mássica AM:DDOS de 2:1 e pressão de 20 MPa a (a) 275 °C, (b) 300 °C e (c) 325 °C.



(a)



(b)

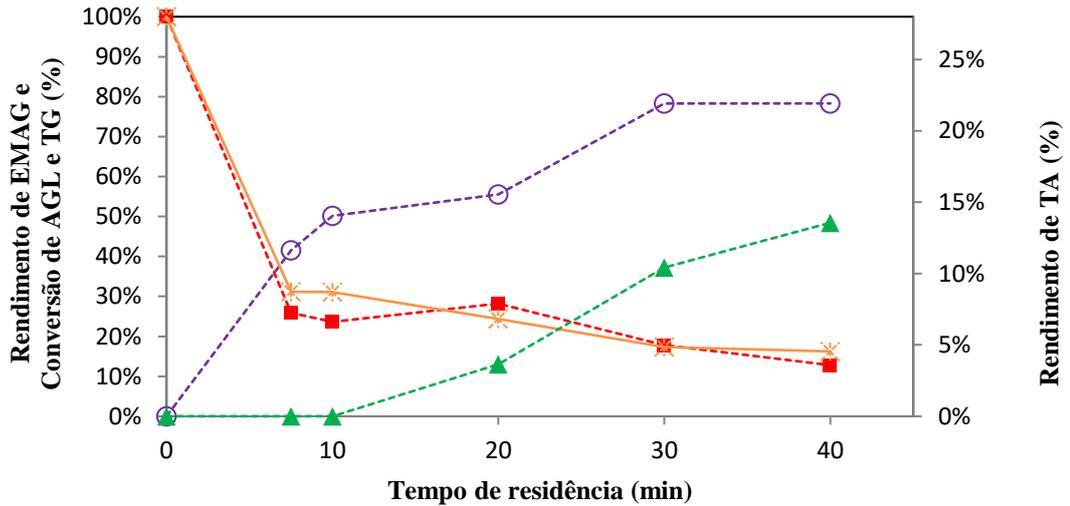


(c)

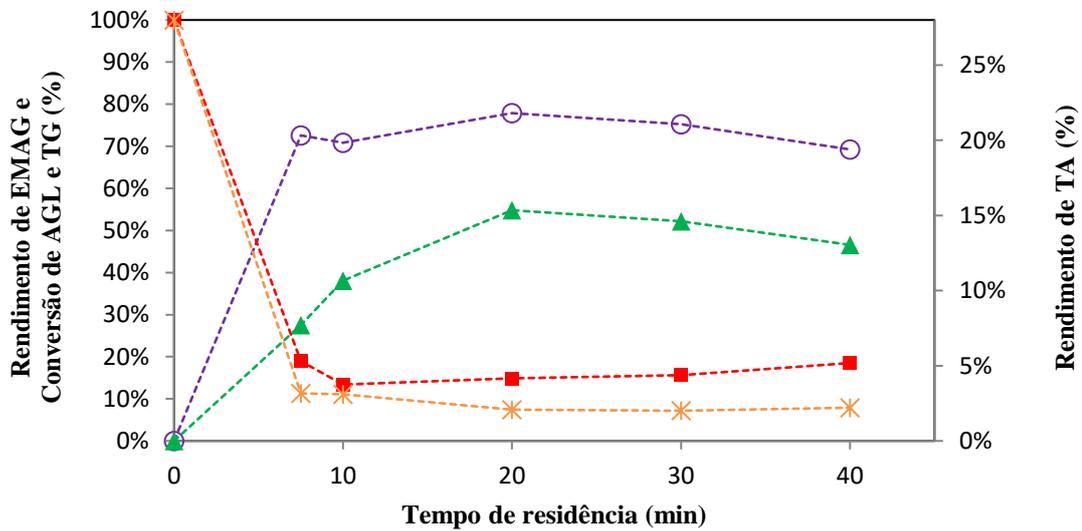
Na Figura 17, estão representados os resultados obtidos para a razão mássica AM:DDOS de 0,5:1 contendo os teores de AGL, TG, EMAG e TA. Na figura 17a, o rendimento de EMAG se manteve parecido ao comportamento das Figuras 15a e 16a, atingindo o rendimento em 78% em 40 min. O rendimento de TA somente teve crescimento depois de 10 min de reação, ocorrendo assim a reação de interesterificação, indicando que estava ocorrendo primariamente a reação de transesterificação ácida até esse tempo, como acontece nas Figuras 15a e 16a comentadas anteriormente, devido a temperatura ser mais baixa (275°C), onde a taxa de reação é menor. O consumo de AGL e TG ocorre mais demoradamente, sendo que aos 40 min de reação, pode-se observar que ainda continha cerca de 12% e 16%, respectivamente, dos reagentes. Nas Figuras 17b e 17c, tanto para a concentração de EMAG quanto para a produção de TA, no tempo de 30 min em diante, percebe-se a diminuição de ambas concentrações,

indicando a decomposição térmicas de EMAG e de TA a partir deste tempo em temperaturas mais elevadas. Sendo similar ao que já vinha ocorrendo em outras condições. O perfil de consumo de AGL e TG, obteve o mesmo comportamento que as Figuras 16b e 16c.

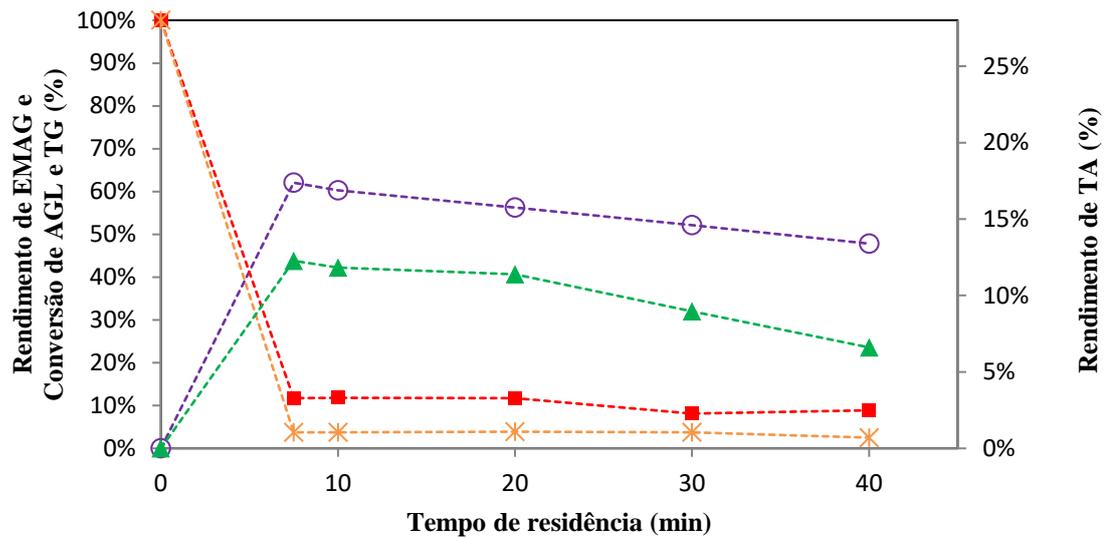
Figura 17 Rendimentos de EMAG (○) e TA (▲) e consumos de TG (*) e AGL (■) com razão mássica AM:DDOS de 0,5:1 e pressão de 20 MPa a (a) 275 °C, (b) 300 °C e (c) 325 °C.



(a)



(b)



(c)

A literatura aponta que a temperatura tem forte influência na conversão dos óleos vegetais em ésteres metílicos. Com os resultados obtidos nesse trabalho, a temperatura de 300°C se mostrou a mais eficiente no rendimento dos produtos (EMAG e TA), pois favorecia a ocorrência das duas reações de transesterificação ácida e interesterificação, acima dessa temperatura ocorre elevado grau de decomposição como é observado também no trabalho de Song et al., (2008). Goembira e Saka (2013) utilizaram óleo de colza com acetato de metila supercrítico e obtiveram resultados promissores, sendo que as temperaturas mais altas e tempos maiores contribuiriam para o rendimento do biodiesel, sob pressão de 20 MPa. Tan; Lee e Mohamed (2011) estudaram óleo de palma com acetato de metila supercrítico e perceberam que a temperatura de 400°C foi a melhor condição nesse estudo, sendo que houve uma rápida taxa de reação, induzindo o maior rendimento de EMAG.

Em relação aos diferentes tempos de residência e aos perfis descritos acima, o melhor tempo de residência foi de 10 min, para a maioria das condições, visto que apresentou bons rendimentos de EMAG e TA. Após este tempo, observou-se alta degradação em altas temperaturas ou estabilização do perfil. Este é um resultado importante dado que um curto tempo de residência foi suficiente para este processo

Gonzalez et al (2013), utilizando óleo frito residual com metanol e etanol, em condições supercríticas, verificaram que houve um acréscimo de produção de EMAG com a temperatura, quando esta foi modificada de 300°C a 350°C, onde o efeito positivo da temperatura pode indicar que a taxa de produção de EMAG ocorre mais rapidamente que a taxa de decomposição.

A produção de biodiesel utilizando DDOS já foi estudado em outros trabalhos como Yin et al. (2016) e Visioli et al. (2016). No trabalho de Yin et al. (2016), foi verificado o uso do DDOS e metanol com catalisador de casca de ovo de pato calcinado (DES) para a produção de biodiesel, sendo que foi obtida uma condição ótima a temperatura de 60°C e 80 min de reação. Já no trabalho de Visioli et al. (2016) onde o DDOS foi combinado com etanol, em condições pressurizadas sem o uso do catalisador, foram obtidos resultados com boas perspectivas com temperatura de 275°C em 20 min sob pressão de 20 MPa. Foi descoberto também que em temperaturas muito elevadas (325 e 350°C), a conversão foi diminuindo conforme o aumento do tempo de residência, indicando que ocorreu a decomposição dos ésteres.

A triacetina (TA) é o subproduto gerado durante a reação, podendo ser inserida como aditivo ao biodiesel. Ao analisar os resultados obtidos nesse trabalho, verificou-se que o rendimento de TA apresentou uma grande dependência com a temperatura. Em temperaturas mais altas, havia um decaimento na produção de TA, como ocorria com o EMAG. Campanelli; Banchemo e Manna (2010) verificaram em seu trabalho que a TA sofria decomposição a 345°C sob pressão de 20 MPa em condições supercríticas, utilizando óleo de *Jatropha curcas* e acetato de metila.

Estudos demonstraram que utilizando óleo de colza com acetato de metila supercrítico não houve rendimento significativo de TA na temperatura de 300°C, porém em tempos de 45 min e comparando temperaturas de 320°C e 350 °C, o rendimento diminuiu na temperatura maior, sendo que em 380°C houve uma drástica e perceptível decomposição da TA (GOEMBIRA; SAKA, 2013). Postae et al. (2019) relataram que em temperaturas superiores a 325°C e tempos maiores, utilizando óleo de crambe e acetato de metila, houve uma diminuição no rendimento de EMAG e de TA, sendo similar o que acontece nesse trabalho utilizando DDOS com AM.

A temperatura também influencia na concentração de triglicerídeos após a reação. Em temperaturas mais altas é possível observar uma concentração menor de triglicerídeos, não importando a razão de DDOS:AM que se utilizava. O mesmo acontece no trabalho de Farobie e Matsumura (2017), onde utilizou óleo de canola com acetato de metila supercrítico, é possível observar que na temperatura de 300°C a concentração de triglicerídeo era superior (0,16 mol dm⁻³) quando comparado a temperatura de 400°C (0,08 mol dm⁻³). Indicando que em temperaturas maiores, os triglicerídeos são mais rapidamente consumidos.

Nunes e Castilhos (2020) utilizaram catalisador (CaO) numa reação de interesterificação com óleo de soja e AM e perceberam que na temperatura de 325 °C e 8,9 MPa e em 240 min de reação, houve um consumo total de triglicerídeos, sendo que nessa temperatura e pressão se

espera que o AM solubilize todos os componentes da reação, maior transferência de massa e maiores conversões em EMAG. Silva et al. (2010) também verificaram que a temperatura influencia diretamente a taxa de reação dos compostos como os triglicerídeos, pois em seu estudo utilizou óleo de soja com etanol e observou, que continha 45% de triglicerídeos na temperatura de 573K e passou a ter 25 % na temperatura de 598K.

5.3 EFEITO DA RAZÃO MÁSSICA AM:DDOS

A razão mássica é um fator importante ao analisar o rendimento dos produtos, pois o aumento da razão favorece mais contato entre o AM e o DDOS, favorecendo a conversão (KUSDIANA; SAKA, 2001a). Esse excesso estequiométrico de AM, favorece a ocorrência do deslocamento da reação para a produção de ésteres.

Os resultados obtidos e relatados anteriormente (Figuras 15, 16 e 17) demonstram que na temperatura de 275°C para as razões mássicas de 1:1 e 0,5:1, foi possível verificar uma pequena diferença na produção de EMAG, atingindo rendimento de 84% e 78% respectivamente, ambos em 40 min, porém para a razão de 2:1, o rendimento de EMAG foi muito inferior, atingindo somente cerca de 40%. Ao considerar a taxa de reação, nota-se que na razão mássica AM:DDOS de 1:1 a taxa de interesterificação foi maior que para a razão 0,5:1. Pode ser verificado que para a razão mássica de 2:1, a concentração de TG diminui mais lentamente, indicando uma menor taxa de reação de interesterificação nesta condição. Já o perfil de AGL foi similar em todas as razões mássicas. A partir disso, pode-se associar o menor rendimento de EMAG obtido com a razão mássica 2:1 com a menor taxa de reação de interesterificação observada, uma vez que a taxa de reação de transesterificação ácida parece não sofrer influência da razão mássica, nesta temperatura. É importante ressaltar neste ponto que o emprego de altas razões mássicas conduzem a uma alta concentração de solvente no meio reacional. Esta condição está associada a uma maior diluição dos reagentes e por consequência, a menores taxas de reação, além do efeito de diluição dos produtos. Por outro lado, o perfil de TA se mostrou bem semelhante entre as razões, não passando de 15% de rendimento e apresentando o mesmo comportamento inicial com o indicativo de que nesta temperatura inferior, a reação de transesterificação ácida foi predominante.

Na temperatura de 300°C, percebe-se que a taxa de reação de transesterificação ácida e interesterificação até os 10 min é um pouco diferente entre as razões mássicas, sendo que as razões de 2:1 e 1:1, as reações foram mais rápidas quando comparado com a razão de 0,5:1. Além do mais, pode ser verificado uma diferença no rendimento de EMAG, sendo que na razão

1:1, foi obtido maior e com a razão de 0.5:1, o menor rendimento de EMAG. O rendimento de TA também foi afetado, sendo que as razões maiores obtiverem melhores rendimento, cerca de 25%, enquanto para a razão de 0,5:1 chegou a 13% de rendimento. Isso demonstra que além da influência da temperatura, as reações de transesterificação ácida e interesterificação que ocorrem no processo, sofrem influência da razão mássica para a formação de EMAG e TA. O uso de baixas razões mássicas, apesar de permitir que reagentes e produtos estejam mais concentrados no meio reacional, pode comprometer o andamento das reações devido à baixa disponibilidade do acetato de metila no meio, que é também um reagente nas duas reações que estão sendo consideradas. Pode-se ainda observar o comportamento do gráfico na temperatura mais elevada (325°C), sendo que fica muito evidenciado a contribuição da razão nessa condição. O rendimento de EMAG atingiu 72% na razão de 2:1, enquanto na razão de 0,5:1 foi obtido apenas 48%. O mesmo ocorreu para os rendimentos de TA, onde o maior rendimento foi conseguido utilizando a razão 2:1. Pode-se verificar também que o fenômeno de decomposição observado com maior incidência nesta temperatura, se apresentou mais pronunciado com razões mássicas menores.

Analisando o efeito da razão mássica AM: DDOS, nota-se que em temperaturas maiores a razão mássica de melhores resultados é de 2:1, onde se obteve um bom rendimento e um efeito de decomposição menos pronunciado. Porém, percebe-se que nas outras temperaturas, rendimentos e taxas de reação menores foram obtidos com as razões mássicas AM:DDOS de 2:1 e 0,5:1, mostrando que diferentes razões mássicas afetam o desempenho destas reações ao deslocar o equilíbrio químico para o lado dos produtos, mas também, por outro lado, proporcionando o efeito de diluição. A partir destes resultados, verifica-se que a razão 1:1 se mostrou como a mais adequada para este sistema reacional, além de diminuir o consumo de acetato de metila.

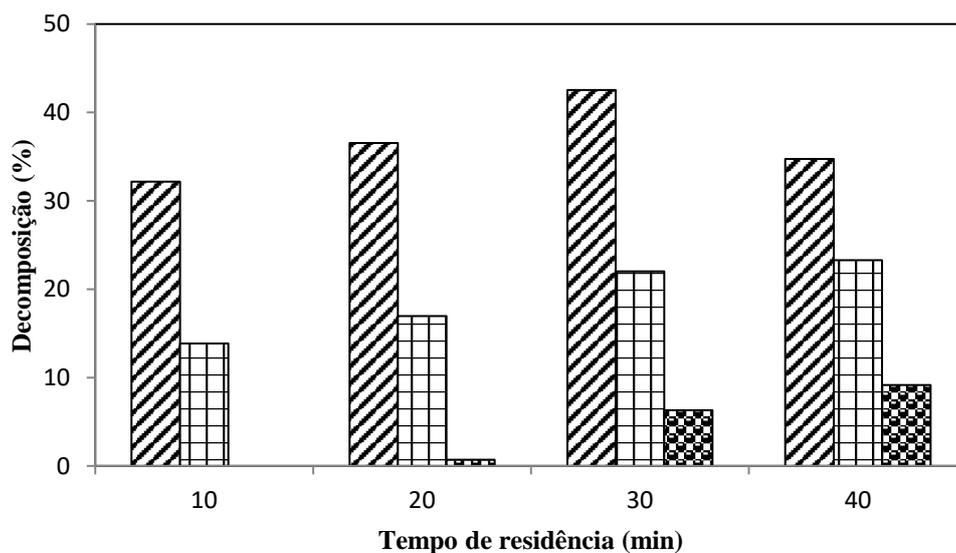
Rade et al., (2015) estudaram a influência da razão molar na produção de EMAG utilizando óleo degomado com etanol em reator contínuo. Utilizaram razão de etanol: óleo de 9:1 e 51:1, concluíram que a razão foi significativamente negativa, pois atingiram os melhores rendimentos na temperatura de 340°C e razão de 15:1. Tan et al., (2011) avaliaram o efeito da razão mássica na reação de transesterificação em batelada de óleo de soja em acetato de metila supercrítico a 400 °C, no intervalo de 1:2 a 1:5. Verificaram que o rendimento de EMAG foi aumentando com o aumento da razão mássica até a proporção da razão mássica de 1:3. De acordo com os autores, o rendimento sofre uma redução devido a utilização da alta relação de razão mássica no sistema supercrítico com acetato de metila.

No trabalho de Silva et al., (2007) investigaram a influência da razão molar na produção de ésteres etílicos de óleo de soja com etanol em condições supercríticas (Temperatura: 200 °C-375 °C., Pressão: 7 a 20 MPa e Razão Molar óleo:etanol 1:10-1:100). Percebe-se no trabalho que obtiveram melhores rendimento com a razão molar intermediária (1:40), em 15 min de reação, chegando a 80% de conversão em ésteres etílicos.

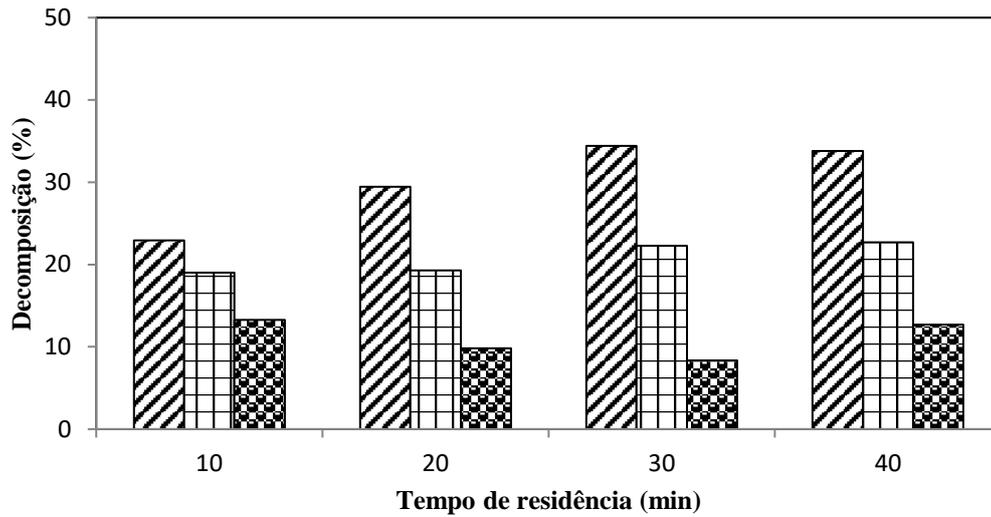
5.4 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

A Figura 18 mostra os resultados das análises realizadas da decomposição térmica de ésteres metílicos resultantes das reações de esterificação e interesterificação. De acordo com as figuras, em todos os experimentos e condições realizadas, principalmente em temperatura mais alta, ocorre um grau de decomposição elevado, causando rendimentos baixos de produção de EMAG. Na temperatura de 325°C para todas as razões consideradas de acetato de metila: Óleo, nota-se que foram atingidos valores de decomposição superiores que as demais temperaturas, chegando a aproximadamente 40% de decomposição na razão mássica AM:DDOS de 0,5:1 no tempo de 40 min, sendo que o rendimento de EMAG (47,8%) foi o menor valor obtido para essa mesma condição, conforme mostra a Figura 17c.

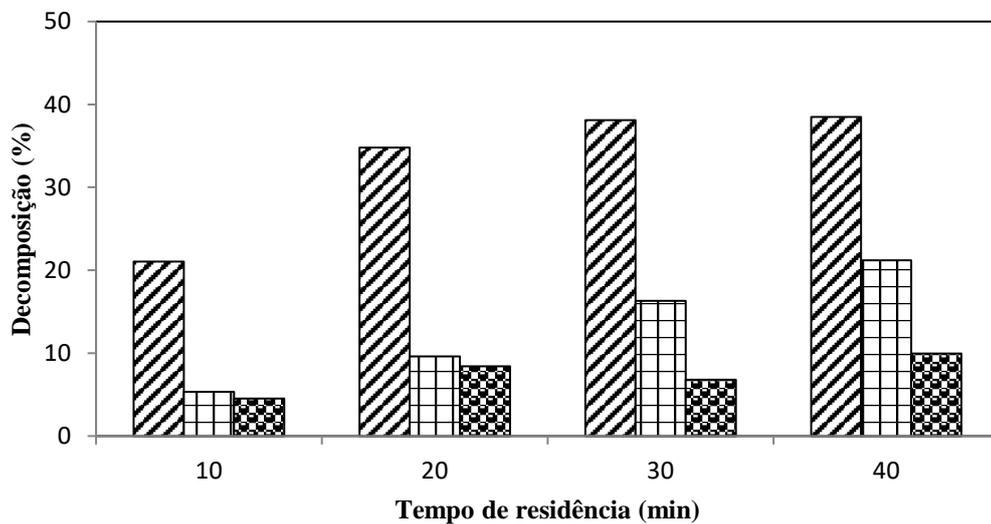
Figura 18 - Decomposição térmica dos ésteres metílicos de ácidos graxos em diferentes temperaturas e tempos de residência e com razão mássica AM:DDOS de (a) 1:1, (b) de 2:1 e (c) 0,5:1.



(a)



(b)



(c)

▨ 325 □ 300 ▩ 275

Na temperatura de 275°C (Figuras 15a, 16a e 17a) em que a taxa de reação nos primeiros 10 min é mais lenta, há decomposição durante quase todos os tempos de residência, porém a produção de EMAG se sobrepõe à degradação dos ésteres, podendo ser analisado outro ponto interessante pelos resultados, onde a degradação não atinge 15% em nenhuma razão de AM: DDOS. Já para as temperaturas de 300°C e de 325°C, os valores de decomposição são superiores e conforme aumenta o tempo de residência, os valores de decomposição aumentam progressivamente, para as ambas temperaturas. Na temperatura de 300°C, em todas as razões mássicas de AM: DDOS, é possível verificar que há aumento da degradação quanto maior o

tempo de exposição. Porém, esse aumento não é expressivo, o que pode ser observado nas Figuras 15b, 16b e 17b, onde o rendimento de EMAG depois de um tempo, começa a estabilização e possível degradação. A taxa de reação nas temperaturas de 300°C e 325°C é mais rápida nos primeiros 10 min, atingindo aproximadamente 84% de produção de EMAG na temperatura de 325°C na razão mássica de 2:1, e após esse tempo, começa a se acentuar a decomposição dos compostos, reduzindo consideravelmente a produção de EMAG, podendo ser observado isso nas três razões estudadas.

Na razão 0,5:1 obteve-se maior decomposição para a temperatura mais elevada de 325°C no tempo de 40 min. Silva et al., (2010) estudaram a influência da razão mássica na decomposição dos ácidos graxos em uma reação contínua de transesterificação supercrítica com óleo de soja e etanol, onde constataram que para a razão mássica de etanol:Óleo 0,6:1 na temperatura de 325°C em 45 min foi onde ocorreu maior decomposição dos ésteres. É possível notar que na razão mássica de 2:1 foi onde ocorreu menor degradação na temperatura mais alta nos tempos de residência, reforçando o que é comentado por Quesada-Medina e Olivares-Carrillo (2011), que afirmam que em uma razão maior, os compostos poliinsaturados são protegidos da degradação térmica em temperaturas elevadas.

O tempo de residência influencia fortemente na degradação dos compostos em temperaturas maiores. Nesse trabalho, verifica-se na Figura 17c o acréscimo de produção de EMAG até os primeiros 10 min, após esse tempo houve decréscimo no rendimento, indicado pelo alto grau de decomposição que estava ocorrendo. É possível ver na Figura 18c, como a decomposição foi aumentando ao longo do tempo.

KUSDIANA e SAKA (2001) verificaram e concluíram que, temperaturas altas podem ocasionar a degradação dos compostos da reação, levando uma diminuição na conversão em biodiesel. A temperatura tem grande influência para a formação de EMAG e também para a degradação dos compostos, como relatado no trabalho realizado por DONÁ et al. (2013), onde a degradação em condições supercríticas com acetato de metila em diferentes razões e temperaturas foi avaliada, utilizando dois óleos diferentes sob pressão de 20 MPa. Estes autores constataram que as condições que houveram maior degradação foram em temperaturas mais elevadas, como na temperatura de 375°C, havendo 63% de degradação no tempo de 45 min.

MEDINA e CARRILLO (2011) observaram no seu trabalho, que ao produzir biodiesel em reator batelada, em condições supercríticas, com o acetato de metila, ocorre degradação térmica dos ésteres metílicos, sendo que a faixa de temperatura analisada foi de 250°C a 350°C, pressão de 120 a 430 bar e tempo de residência de 15 a 90 min. A partir da temperatura de

300°C a degradação começou a ser mais acentuada, aumentando conforme aumentava a temperatura.

A decomposição pode ser responsável pela diminuição de ésteres, principalmente quando são utilizadas rotas supercríticas, que exigem temperaturas mais elevadas. RADE et al., (2015) também avaliou a decomposição de ésteres etílicos em seu trabalho, constatando que a degradação foi uniforme durante os tempos e temperaturas (320°C a 340°C), indicando possivelmente que o ponto de rendimento máximo estava perto.

Figuroa et al., (2016) estudaram o óleo de mamona em condições supercríticas com metanol e observaram o rendimento em EMAG C18:1, C, C18:3 e C18:1-OH aumentou conforme aumentava a temperatura, até atingir 300°C, onde começou a ocorrer maiores degradações térmicas, implicando numa queda de rendimentos em EMAG. De acordo com Imahara et al., (2008), compostos poliinsaturados como o C18:2 e o C18:3, são decompostos em temperaturas abaixo de 350°C.

A fim de analisar a estabilidade térmica do biodiesel, que é composto por vários ésteres metílicos de ácido graxo, neste trabalho cada éster foi analisado individualmente, na exposição de acetato de metila supercrítico em reator contínuo, para temperaturas de 300°C e 325°C, nas razões AM:DDOS 1:1, 2:1 e 0,5:1. Observa-se na Figura 19, o resultado da decomposição individual do estearato de metila (C18:0), oleato de metila (C18:1), linoleato de metila (C18:2) e linolenato de metila (C18:3). Assumindo que o palmitato de metila (C16:0) apresenta maior estabilidade, ou seja, não se decompõe em temperaturas abaixo de 400 °C (SHIN et al., 2012), por ser um ácido graxo saturado, não foi determinado a decomposição para o mesmo. O C18:0 também é um ácido graxo saturado, porém apresenta instabilidade em temperaturas maiores de 300 °C, sendo ligeiramente decomposto em temperatura maior (IMAHARA et al., 2008).

Pode-se observar na Figura 19a e 19b o comportamento para a decomposição na razão 1:1, nas temperaturas determinadas. Nota-se que o C18:0 apresenta decomposição durante todos os tempos de residência atingindo o maior valor no tempo de 40 min, para ambas temperaturas, além do mais, tem um aumento expressivo de decomposição quando passa de 300°C para 325°C, 6,1% para 9,3%, respectivamente. Para os ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados o comportamento da decomposição é diferente entre si. É notório que o C18:1 apresenta valores menores de decomposição do que os outros ésteres insaturados em todos os tempos de residência, porém vai aumentando a decomposição conforme o tempo. O C18:3, que é o mais insaturado, obtém maiores valores de decomposição, o que reforça o trabalho realizado por SHIN et al., (2012) que o EMAG que tiver menos insaturação, será o mais estável e menos passível a degradação.

Correlacionando as figuras 19c, 19d, para razão 2:1 e 19e e 19f para razão 0,5:1, verifica-se que o comportamento foi similar ao que acontece nas figuras 19a e 19b. Conforme aumenta a temperatura e aumenta a exposição, os ésteres vão degradando progressivamente, principalmente o C18:1, C18:2 e o C18:3, sendo perceptível a diferença entre os ésteres, onde o C18:3 obtêm os maiores valores, independentemente da razão mássica. Segundo POSTAUE et al., (2020), é possível verificar que o aumento do AM no meio reacional não impediu o efeito da decomposição nos mencionados ésteres.

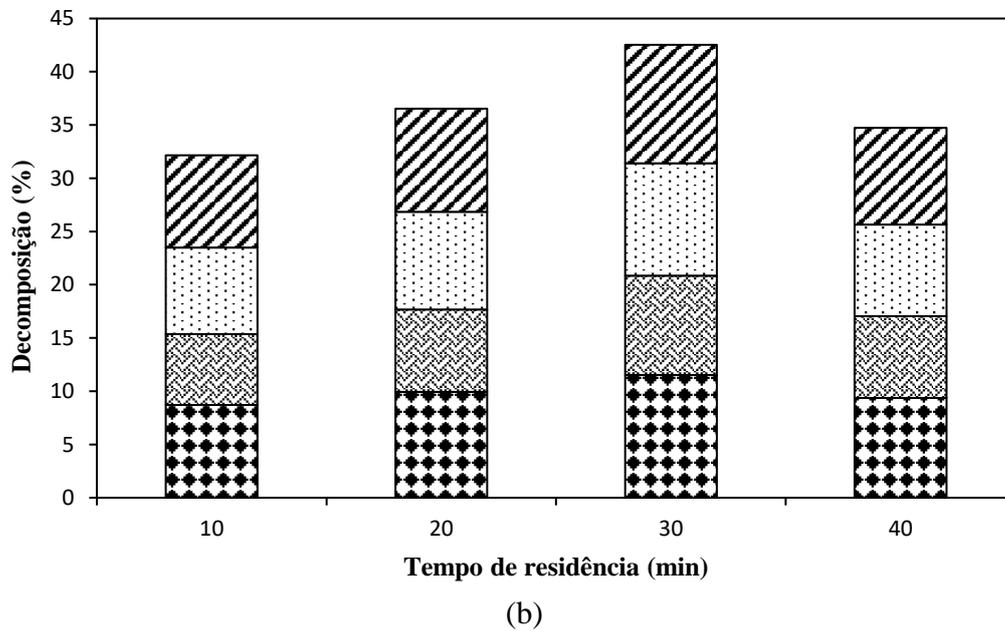
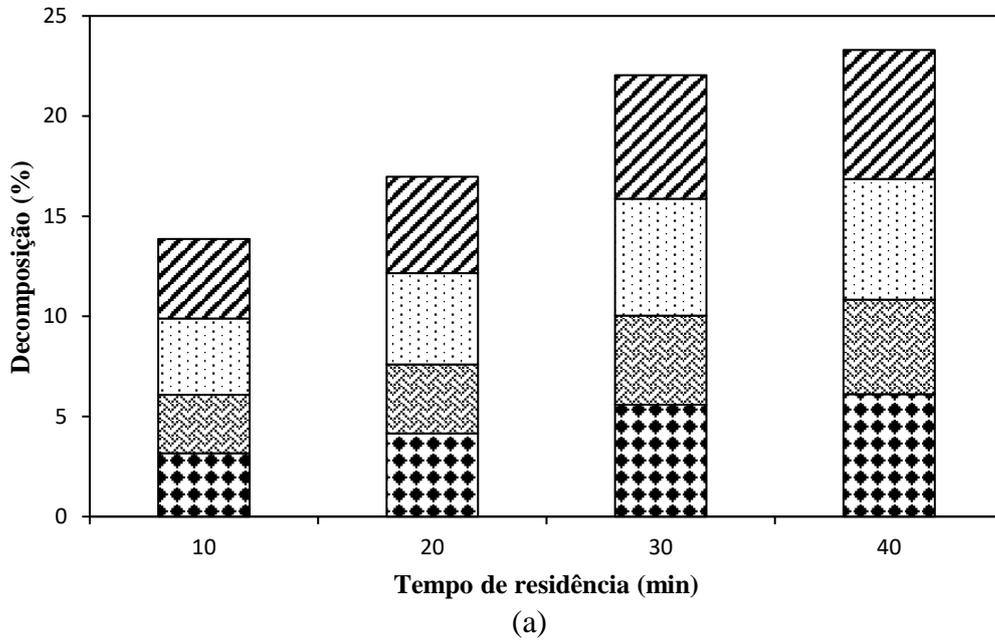
Ao analisar esses resultados, vem ao encontro o que foi determinado anteriormente nas Figuras 15, 16 e 17, onde houve decomposição elevada em temperaturas maiores. Considerando que os componentes majoritários do óleo sejam os ésteres C18:1 e o C18:2, e estes estejam se degradando mais facilmente, conseqüentemente o rendimento de EMAG foi bastante afetado.

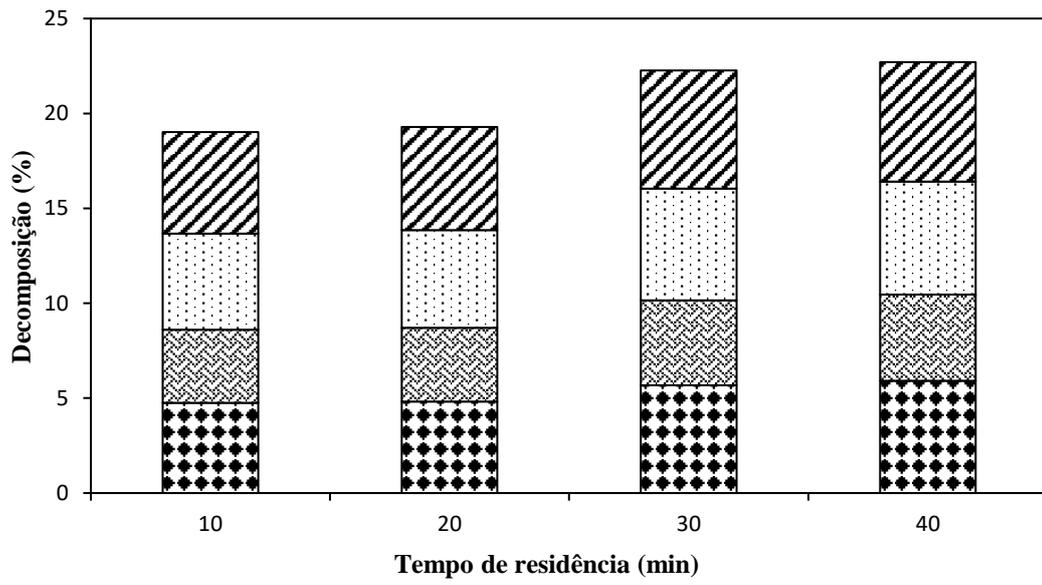
Imahara et al., (2008) que estudaram os ésteres metílicos de ácidos graxos em metanol supercrítico, verificaram que os ésteres metílicos de ácidos graxos poli-insaturado, como 18: 2 e 18: 3 foram extensivamente decompostos a 350°C /43 MPa, concluindo que temperaturas menores que 300°C não comprometem o rendimento de EMAG e garantem a estabilidade térmica.

O estudo sobre a decomposição dos ésteres individualmente, já ocorre há muito tempo, KUSDIANA; SAKA, (2001b) estudaram a decomposição dos ésteres com metanol supercrítico com temperaturas elevadas (350°C a 500°C), sendo que a ordem de decomposição foi C18:3 > C18:2 > C18:1 encontrado por esses autores. HE; WANG; ZHU, (2007) estudaram a reação do metanol supercrítico com óleo de soja em diferentes temperaturas, pressão e tempo de residência e obtiveram a decomposição de cada éster. As condições de reação com alta temperaturas, ou seja, acima de 300 C, os autores acreditam que existiam outras reações conjuntas, como reações de decomposição térmica e reações de deshidrogenação, consumindo o EMAG insaturado, especialmente o C18: 2 e C18: 3.

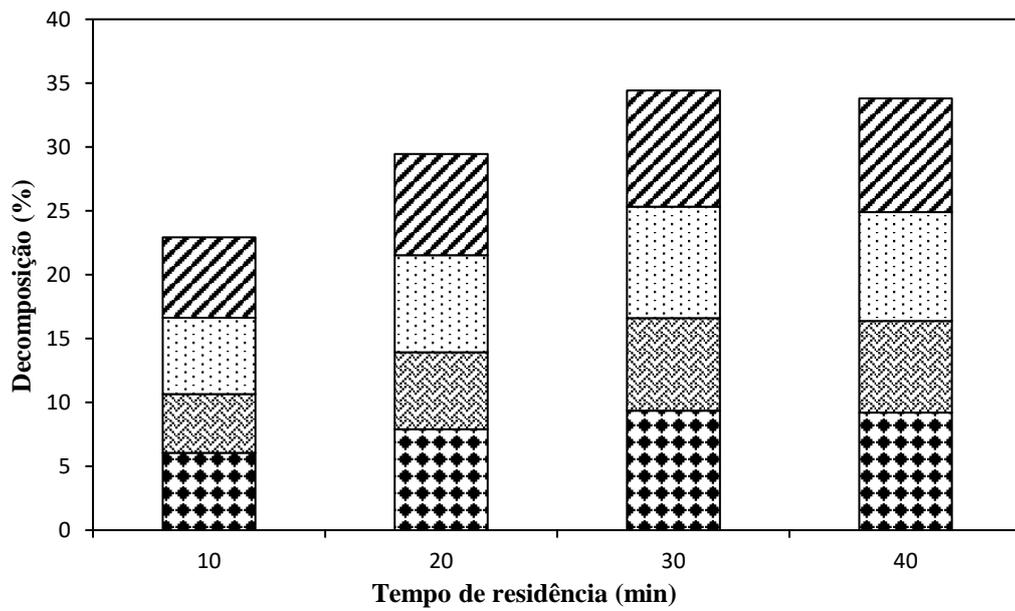
POSTAUE et al., (2020) avaliaram óleo de crambe com AM em condições pressurizada, em diferentes temperaturas (300°C, 325°C e 350°C) e razões óleo:AM (1:1, 1:2 e 1:4), analisando os ésteres metílicos individualmente, constataram que o conteúdo de ésteres de linoleato e linolenato diminuiriam consideravelmente sob estas condições.

Figura 19 - Decomposição térmica dos ésteres metílicos de ácido graxo estearato de metila (C18:0), oleato de metila (C18:1), linoleato de metila (C18:2) e linolenato de metila (C18:3) com razão mássica 1:1 a (a) 300°C e (b) 325 °C, razão mássica de 2:1 a (c) 300°C e (d) 325°C e razão mássica de 0,5:1 a (e)300°C e (f)325°C.

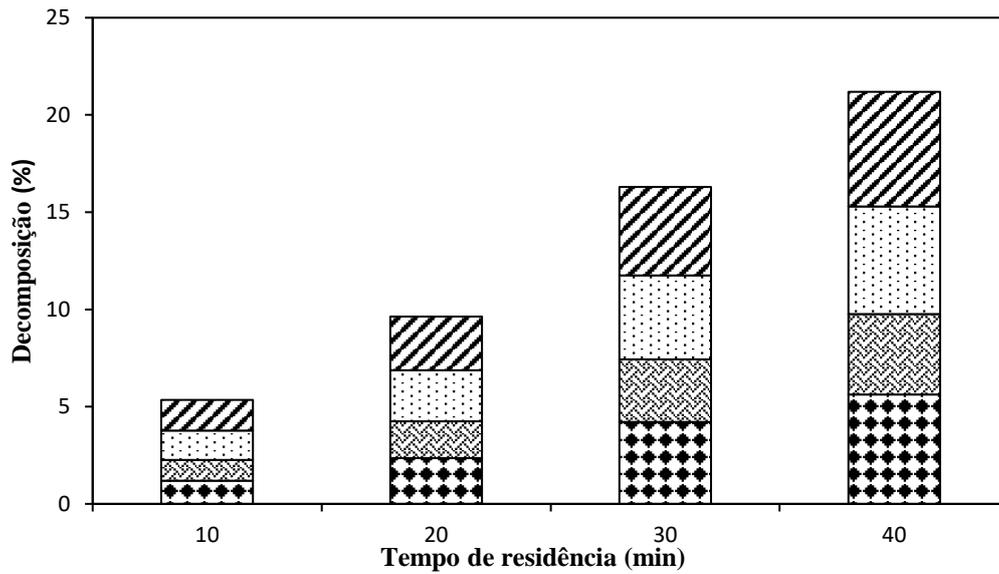




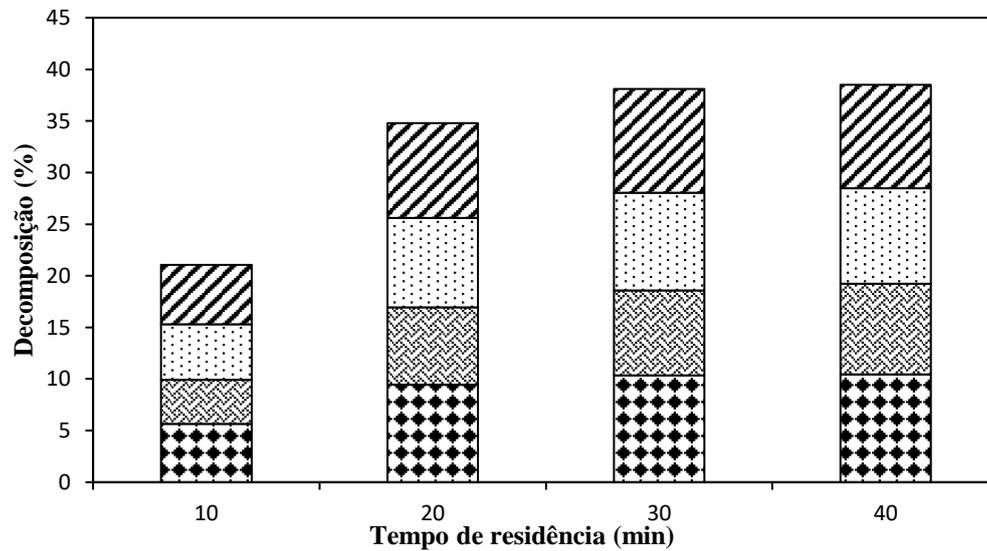
(c)



(d)



(e)



(f)

C18:0
 C18:1
 C18:2
 C18:3

Os resultados dos experimentos deste trabalho foram obtidos perfazendo o uso de pérolas, com 3 mm de diâmetro, posteriormente determinou-se a melhor condição de temperatura e de razão mássica (300°C e 1:1), levando em consideração os resultados de EMAG e de decomposição, para que finalmente fosse realizado dois experimentos com tamanho de pérolas distintas.

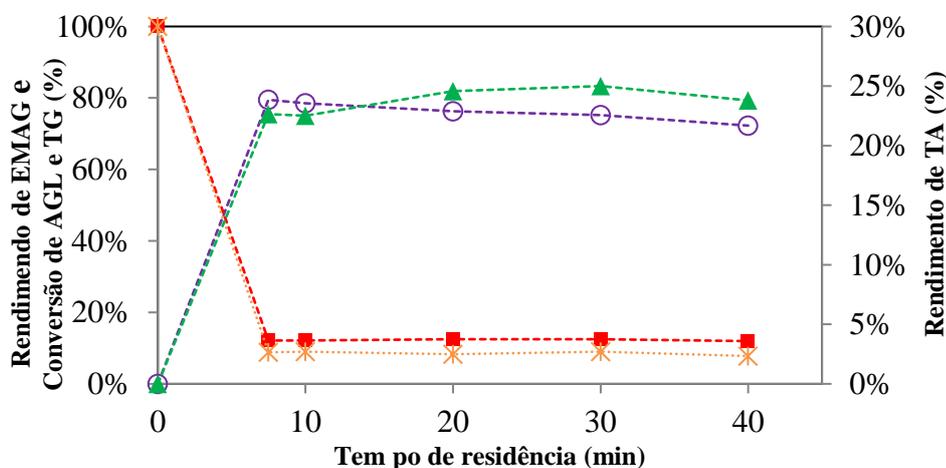
5.5 EFEITO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Na figura 20 são apresentados os resultados obtidos com esferas de vidro de diferentes diâmetros (2 mm e 4 mm) dentro do reator de leito fixo. Os rendimentos de EMAG para reações

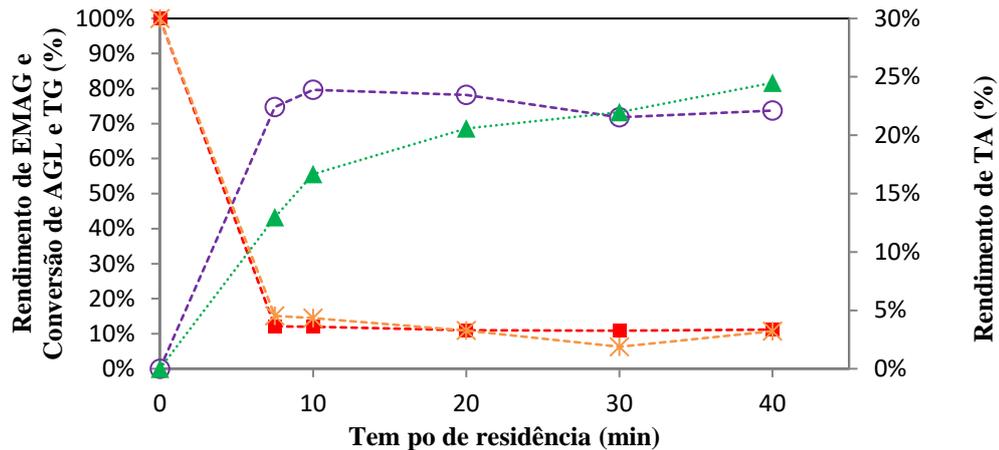
com pérolas de vidro de diâmetros diferentes podem ser considerados semelhantes entre si, conforme mostrado na Figura 20. Por outro lado, os rendimentos de TA apresentaram maiores diferenças e os maiores rendimentos de TA foram obtidos nas reações conduzidas com diâmetros de pérolas menores. Esse resultado pode estar associado a pérolas de menor diâmetro proporcionando uma maior mistura de reagentes, aumentando a taxa de reação. Uma vez que o TA é produzido apenas na última etapa da reação de interesterificação, seu rendimento é uma forte indicação de que essa reação avançou para sua última etapa, enquanto baixos rendimentos de TA podem ser associados a taxas de reação mais lentas. Além disso, o EMAG é produzido em todas as etapas da reação de interesterificação e também pela única etapa de transesterificação ácida, sendo menos sensível a alterações de tamanhos de pérolas dentro do reator com os valores de diâmetro considerados. QIAO et al. (2017), estudou a reação do óleo de soja com metanol e usou materiais de diferentes tamanhos e formas no reator de leito fixo: Molas de vidro ($\Phi 3 \times 3$ mm), pérolas de vidro de 0,5, 3 e 6 mm e anéis de Dixon ($\Phi 3 \times 3$ mm). Eles obtiveram resultados conclusivos de que quanto menor o diâmetro da partícula, maior o campo de escoamento do metanol com o óleo, obtendo resultados de 90% de rendimento de EMAG, além de aumentar a taxa de reação com a partícula menor. Ao usar as pérolas de vidro de 3 mm, eles obtiveram 86% de rendimento de EMAG.

Neste trabalho, com base nos resultados de rendimento de EMAG e TA, pode-se afirmar que as pérolas de vidros de 3 mm foram as mais adequadas para o processo.

Figura 20 - Rendimentos de EMAG (\circ) e TA (\blacktriangle) e consumos de TG ($*$) e AGL (\blacksquare) com razão mássica AM:DDOS de 1:1, temperatura de 300°C e pressão de 20 MPa com pérolas de vidro de (a) 2mm e (b) 4mm.



(a)



(b)

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, avaliou-se a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos em condições supercríticas a partir de DDOS e AM. As reações de transesterificação ácida e interesterificação foram conduzidas a 20 MPa em um reator contínuo de leito fixo, preenchido com pérolas de 3 mm, levando em consideração a influência das variáveis tempo de residência, razão mássica AM:DDOS e temperatura no processo.

O DDOS apresentou 51,48% de convertibilidade, valor máximo de teor de ésteres que poderia se alcançar com as reações. Além disso, apresentou baixo teor de umidade conforme relatado na literatura e elevado teor de ácidos graxos livre (41,09%), indicando que é uma matéria-prima ácida e parte dos ésteres eram provenientes da conversão dos ácidos graxos livres. Com os resultados obtidos de rendimento de EMAG e TA, pode-se concluir que em temperaturas mais baixas, a reação de transesterificação ácida nos primeiros 10 min de reação foi favorecida, e conforme a temperatura aumentava, as reações de interesterificação e transesterificação ácida ocorriam simultaneamente. Entretanto, em temperaturas maiores, verificou-se também a ocorrência da decomposição térmica, diminuindo o rendimento de EMAG e TA. Desta forma, a temperatura apresentou forte influência na conversão dos óleos vegetais em ésteres metílicos.

O tempo de residência que foi o mais adequado, considerando os rendimentos e a estabilidade térmica dos produtos, foi 10 min, podendo perceber, principalmente nas temperaturas mais elevadas e tempos de residência maiores, o rendimento de EMAG e TA começava a decair. Sendo assim, 10 min de reação na maioria das condições estudadas, seriam suficientes para se alcançar os melhores resultados.

As diferentes razões mássicas afetaram o desempenho das reações ao deslocar o equilíbrio químico para o lado dos produtos. A razão mássica de AM:DDOS de 1:1 foi necessária para conseguir resultados significativos, considerando a decomposição térmica e o rendimento dos produtos, pois em razões mais baixas, houve maior degradação dos ésteres, além de menores rendimentos. Já na razão mássica AM: DDOS de 2:1, não foi possível alcançar resultados superiores, devido ao efeito de diluição.

A decomposição térmica foi notória em temperaturas elevadas e tempos de residência maiores, como observado no perfil do EMAG, onde havia um decréscimo no rendimento nessas condições. o maior grau de decomposição (38,5%) foi obtido na temperatura de 325 °C, na razão mássica de AM: DDOS de 0,5:1 no tempo de residência de 40 min. Ao analisar a decomposição dos ésteres em particular, notou-se que os compostos com mais insaturações, foram os que sofreram decomposição mais rapidamente em temperaturas elevadas, como o oleato de metila, linoleato de metila e o linolenato de metila, sendo que o este último apresentou maior degradação, em relação aos demais. Considerando que os componentes majoritários do óleo são os ésteres C18:1 e o C18:2, que se degradaram mais facilmente, o rendimento de EMAG foi bastante afetado.

Em relação a transferência de massa utilizando tamanhos de pérolas de tamanhos diferentes, constatou-se que os rendimentos de EMAG com pérolas de vidro de diâmetros diferentes puderam ser considerados semelhantes entre si. Porém, os rendimentos de TA apresentaram diferenças com os melhores rendimentos obtidos com diâmetros de pérolas menores, devido a uma maior mistura de reagentes e a taxa de reação. Os melhores rendimentos obtidos de EMAG e TA foram obtidos em 300°C, razão mássica AM:DDOS de 1:1 e tempo de residência de 10 min. Com isso, o uso de matérias-primas de baixo valor agregado, como o DDOS, se mostrou eficiente para a produção de biodiesel supercrítico com acetato de metila, possibilitando a ocorrência da transesterificação ácida e da interesterificação.

6.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido as conclusões obtidas nesse trabalho, sugere-se para trabalhos futuros alguns tópicos a seguir:

- Utilizar outro modelo de reator, por exemplo, batelada, em condições supercríticas;
- Avaliar a decomposição da triacetina em condições supercríticas;
- Realizar um planejamento de experimentos, a fim de determinar a condição ótima dos experimentos, levando em consideração o tempo, temperatura e razão mássica;

- Avaliar o resultado da adição de água e a reação em duas etapas, observando o rendimento dos ésteres.
- Realizar a modelagem cinéticas dos resultados obtidos, analisando o tempo, razão mássica e temperatura empregada.

7 REFERENCIAS

- AL-HAMAMRE, Z.; YAMIN, J. Parametric study of the alkali catalyzed transesterification of waste frying oil for Biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 246–254, 2014.
- ALMEIDA, M. E. M. DE. **AlmeidaMariaEugeniaMarquesde_D.pdf**, 2000.
- ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**.
- ANTONIASSI, R. et al. Otimização do Método Hartman e Lago de Preparação de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento da Embrapa Agroindústria de alimentos**, v. 26, p. 22, 2018.
- ARANSIOLA, E. F. F. et al. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276–297, fev. 2014.
- AUGUSTO, M. M. M. **Obtenção e caracterização de um concentrado de tocoferóis- (vitamina E) a partir de um destilado da desodorização do óleo de soja.**, 1988.
- AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696–718, 2015.
- AZEVEDO, A.; LIMA, B. Biocombustíveis: desenvolvimento e inserção internacional. **Web of Science**, v. 2016, p. 77–100, 2016.
- BAJPAL, D.; TYAGI, V. K. Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and its Benefits. **Journal of Oleo Science**, v. 55, n. 10, p. 487–502, 2006.
- BENITES, C. I. ; et al. Physicochemical Characterization of Soybean Oil Deodorizer Distillate. **Chemical Engineering Transactions**, v. 17, p. 903–908, 2009.
- BERGMANN, J. C. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411–420, 2013.
- BUCZENKO, G. M.; DE OLIVEIRA, J. S.; VON MEIEN, O. F. Caracterização Físico-Química Do Subproduto Obtido Durante a Desodorização Do Óleo De Soja. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 20, n. 1, p. 55–64, 2002.
- BUNYAKIAT, K. et al. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 2, p. 812–817, 2006.
- 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, n. 12, p. 3675–3682, 2010.
- CASAS, A. et al. Effects of triacetin on biodiesel quality. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 8, p. 4481–4489, 2010.

- 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, 2011.
- CHEUNG, H.; TANKE, R. S.; TORRENCE, G. P. Acetic Acid, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. **Pract of Biotechnol, Curr Commod Prod**, v. 3, p. 701–729, 2002.
- CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 3, p. 126–131, 2008.
- CONCEIÇÃO, L. R. V. et al. Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 416–424, 2016.
- DA FRÉ, N. C. Obtenção de Ácidos Graxos a Partir da Acidulação de Borra de Neutralização de Óleo de Soja. p. 112, 2009.
- DA SILVA, C. et al. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 10, p. 1274–1281, 2010.
- DE OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, n. October, p. 168–179, 2017.
- DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 8, p. 2106–2116, 2008a.
- DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 1, p. 125–130, jan. 2008b.
- DESTOUNI, G.; FRANK, H. Renewable energy. **Ambio**, v. 39, n. SPEC. 1, p. 18–21, 2010.
- 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.
- DOS SANTOS RIBEIRO, J. et al. Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate. **Fuel**, v. 200, p. 499–505, 2017.
- ESCOBAR, J. C. et al. Biofuels: Environment, technology and food security. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6–7, p. 1275–1287, 2009.
- FACIOLI, N. L.; BARRERA-ARELLANO, D. Optimización del proceso de esterificación química del destilado de desodorización del aceite de soja previamente saponificado y acidulado. **Grasas y Aceites**, v. 53, n. 2, p. 218–225, 2002.
- 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.
- FELIZARDO, P. et al. Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils for use as

biodiesel feedstock. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 6, p. 1225–1229, 2011.

FERRARI, R. A.; DA SILVA OLIVEIRA, V.; SCABIO, A. Biodiesel from Soybean: Characterization and consumption in an energy generator. **Quimica Nova**, v. 28, n. 1, p. 19–23, 2005.

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

GONZALEZ, S. L. et al. Continuous Catalyst-Free Production of Biodiesel through Transesterification of Soybean Fried Oil in Supercritical Methanol and Ethanol. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 9, p. 5253–5259, 19 set. 2013.

HARTMAN, L.; LAGO, R. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Lab.Pract.**, v. 22, n. 7, p. 475–476, 1973.

HE, H.; WANG, T.; ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. **Fuel**, v. 86, n. 3, p. 442–447, 2007.

HELWANI, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 12, p. 1502–1514, 2009.

HOUDE, A.; KADEMI, A.; LEBLANC, D. Lipases and their industrial applications: An overview. **Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology**, v. 118, n. 1–3, p. 155–170, 2004.

IMAHARA, H. et al. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. **Fuel**, v. 87, n. 1, p. 1–6, 2008.

KAMPARS, V. et al. Interesterification of rapeseed oil with methyl acetate in the presence of potassium tert-butoxide solution in tetrahydrofuran. **Renewable Energy**, v. 158, p. 668–674, 2020.

KASIM, N. S.; GUNAWAN, S.; JU, Y. H. Isolation and identification of steroidal hydrocarbons in soybean oil deodorizer distillate. **Food Chemistry**, v. 117, n. 1, p. 15–19, 2009.

KELLENS, M.; CALLIAUW, G. Oil Modification Processes - Kellens 129-145.pdf. 2013.

KETZER, F.; DE CASTILHOS, F. An assessment on kinetic modeling of esterification reaction from oleic acid and methyl acetate over USY zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 314, n. July 2020, p. 110890, 2021.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, n. 9, p. 1059–1065, 2005.

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

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, n. 5, p. 693–698, 2001a.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 34, n. 3, p. 383–387, 2001b.

LEITE, R. C. DE C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. **Novos Estudos CEBRAP**, n. 78, p. 15–21, 2007.

LEIVA-CANDIA, D. E. et al. The potential for agro-industrial waste utilization using oleaginous yeast for the production of biodiesel. **Fuel**, v. 123, p. 33–42, 2014.

LIU, X. et al. Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst for the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel. **Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica**, v. 24, n. 10, p. 1817–1823, 2008.

LOTERO, E. et al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 5353–5363, 2005.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln*. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

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

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. **Fuel**, v. 87, n. 15–16, p. 3477–3480, 2008.

MARTINS, P. F. et al. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. **Separation and Purification Technology**, v. 48, n. 1, p. 78–84, 2006.

MARX, S. Glycerol-free biodiesel production through transesterification: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 151, p. 139–147, 1 out. 2016.

MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. **Fuel**, v. 85, n. 17–18, p. 2479–2483, 2006.

NEUMANN, K. et al. Biodiesel production from waste cooking oils through esterification: Catalyst screening, chemical equilibrium and reaction kinetics. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 107, p. 52–62, 2016.

- NIGAM, P. S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 1, p. 52–68, 2011.
- NIZA, N. M. et al. Comparison and optimisation of biodiesel production from *Jatropha curcas* oil using supercritical methyl acetate and methanol. **Chemical Papers**, v. 65, n. 5, p. 721–729, 2011.
- NIZA, N. M. et al. Biodiesel production by non-catalytic supercritical methyl acetate: Thermal stability study. **Applied Energy**, v. 101, p. 198–202, 2013.
- NUNES, A. L. B.; CASTILHOS, F. Chemical interesterification of soybean oil and methyl acetate to FAME using CaO as catalyst. **Fuel**, v. 267, n. January, p. 117264, 2020.
- NUNES, C. A. Tecnologia De Óleos E Gorduras Para Engenharia De Alimentos. **Editora UFLA**, v. 1, p. 69, 2013.
- OLIVEIRA, A. C. DE et al. O uso do destilado da desodorização do óleo de soja como fonte alternativa de vitamina E reduziu a evolução ponderal em ratos The use of soy oil deodorization distillate as an alternative. v. 18, n. 5, p. 693–697, 2005.
- P. RAMOS, L. et al. Biodiesel: Raw Materials, Production Technologies and Fuel Properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.
- PATIL, P. D. et al. Biodiesel fuel production from algal lipids using supercritical methyl acetate (glycerin-free) technology. **Fuel**, v. 195, p. 201–207, 2017.
- PINNARAT, T.; SAVAGE, P. E. Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 18, p. 6801–6808, 2008.
- POSTAUE, N. et al. Continuous catalyst-free interesterification of crambe oil using methyl acetate under pressurized conditions. **Energy Conversion and Management**, v. 187, n. February, p. 398–406, 2019.
- POSTAUE, N. et al. Use of the Product from Low Pressure Extraction (Crambe Seed Oil and Methyl Acetate) for Synthesis of Methyl Esters and Triacetin Under Supercritical Conditions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 122, n. 6, p. 1–10, 2020.
- POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393–5398, 2007.
- PRAMANIK, K. Properties and use of *jatropha curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. **Renewable Energy**, v. 28, n. 2, p. 239–248, 2003.
- QIAO, B. Q. et al. Process enhancement of supercritical methanol biodiesel production by packing beds. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 298–304, 2017.
- QUESADA-MEDINA, J.; OLIVARES-CARRILLO, P. Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, n. 1, p. 56–63, 2011.

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, p. 475–493, 2013.

RADE, L. L. et al. Evaluation of the use of degummed soybean oil and supercritical ethanol for non-catalytic biodiesel production. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 105, p. 21–28, 2015.

RASI DE ALMEIDA PRADO, E. et al. Refino De Óleos Vegetais Utilizando Lavagem Ácida Com Recirculação. **Engevista**, v. 16, n. 3, p. 384, 2014.

RIBEIRO, J. S. et al. Synthesis of methyl esters and triacetin from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate over γ -alumina. **Industrial Crops and Products**, v. 124, n. July, p. 84–90, 2018.

RIBEIRO, V. M.; ENZWEILER, H.; CASTILHOS, F. Evaluation of post synthesis treatments over commercial ZSM-5 zeolite in the reaction route of oleic acid esterification with methyl acetate. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 132, n. 2, p. 1095–1118, 2021.

ROBLES-MEDINA, A. et al. Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 4, p. 398–408, 2009.

RODRIGUES, A. S. et al. Prospects of Raw Materials for the Production of Biodiesel in Brazil. **International Journal of Research -GRANTHAALAYAH**, v. 8, n. 4, p. 133–143, 2020.

ROMÁN-FIGUEROA, C. et al. High-yield production of biodiesel by non-catalytic supercritical methanol transesterification of crude castor oil (*Ricinus communis*). **Energy**, v. 107, p. 165–171, 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.

SHAO, P. et al. Analysis of immobilized *Candida rugosa* lipase catalyzed preparation of biodiesel from rapeseed soapstock. **Food and Bioproducts Processing**, v. 86, n. 4, p. 283–289, 2008.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, n. 4, p. 227–242, 1993.

SHIN, H. Y. et al. Biodiesel production from waste lard using supercritical methanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 61, p. 134–138, 2012.

SILITONGA, A. S. et al. Biodiesel conversion from high FFA crude jatropha curcas, calophyllum inophyllum and ceiba pentandra oil. **Energy Procedia**, v. 61, p. 480–483, 2014.

SILVA, C. et al. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 16, p. 5304–5309, 2007.

SONG, E. S. et al. Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 44, n. 3, p. 356–363, 2008.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable & sustainable energy reviews**, v. 4, n. 2, p. 111–133, 2000.

STEPHEN, J. L.; PERIYASAMY, B. Innovative developments in biofuels production from organic waste materials : A review. **Fuel**, v. 214, n. September 2017, p. 623–633, 2018.

SUAREZ, P. A. Z.; PLENTZ MENEGHETTI, S. M. 70o aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Quimica Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068–2071, 2007.

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.

TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Prospects of non-catalytic supercritical methyl acetate process in biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 1905–1909, 2011.

TORRES, C. F. et al. A two steps enzymatic procedure to obtain sterol esters, tocopherols and fatty acid ethyl esters from soybean oil deodorizer distillate. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 9, p. 1335–1341, 2007.

TRENTINI, C. P. et al. Interesterification of grease trap waste lipids using methyl acetate under supercritical conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 164, 2020.

VIEITEZ, I. et al. Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol-water mixtures. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2805–2809, 2008.

VISIOLI, L. J. et al. Production of esters from soybean oil deodorizer distillate in pressurized ethanol. **Fuel Processing Technology**, v. 149, p. 326–331, 2016.

VISIOLI, L. J. et al. Esters production in continuous reactor from macauba pulp oil using methyl acetate in pressurized conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 140, n. April, p. 238–247, 2018.

VISIOLI, L. J.; DE CASTILHOS, F.; DA SILVA, C. Use of heterogeneous acid catalyst combined with pressurized conditions for esters production from macauba pulp oil and methyl acetate. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 150, p. 65–74, 2019.

WANG, L. et al. Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate with absorbent present in tert-butanol system. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 43, n. 1–4, p. 29–32, 2006.

XU, Y. et al. A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium. p. 1239–1241, 2003.

YIN, X. et al. Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate enhanced by

counter-current pulsed ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 23, p. 53–58, 2015.

YIN, X. et al. Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate using calcined duck eggshell as catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 112, p. 199–207, 2016.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 7, p. 2741–2751, 2011.