

Helmut Joél Navarro Díaz

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS  
A PARTIR DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA COM  
ÁLCOOIS EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS: ESTUDO DA  
CINÉTICA DE REAÇÃO E DOS CUSTOS DE MANUFATURA  
EM ESCALA INDUSTRIAL**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientador:  
Prof. Dr. Haiko Hense

Coorientadores:  
Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira  
Prof. Dr. Bruno A. Mattar Carciofi

Florianópolis, SC  
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do  
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Navarro Díaz, Helmut Joél

Produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas : estudo da cinética de reação e dos custos de manufatura em escala industrial / Helmut Joél Navarro Díaz ; orientador, Haiko Hense ; coorientador, José Vladimir de Oliveira, coorientador, Bruno Augusto Mattar Carciofi. - Florianópolis, SC, 2016.

267 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. Óleo de macaúba. 3. Reação em fluidos supercríticos. 4. Modelo cinético. 5. Simulação de processos. I. Hense, Haiko. II. Oliveira, José Vladimir de. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.





Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais, Juan e Rosario, avós, Guido† e Isabel, e irmãos, Nataly, Johnny, Juan Diego e Sandro.



## AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo!

Aos professores Haiko, Vladimir e Bruno, pela orientação do projeto de doutorado, pela oportunidade, a paciência, os ensinamentos, a disposição e os recursos que fizeram possível a realização deste trabalho.

Aos professores e amigos da Facultad de Química da UDELAR no Uruguai, Iván, Ignacio, Nicolás e Bruno, pelos diversos ensinamentos e auxílio nas análises realizadas no durante minha estada em Montevideú.

Aos professores Marcio e Maria Ângela, pelos conselhos e direcionamento que permitiram iniciar este trabalho.

Aos professores e pessoal administrativo do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do EQA/UFSC, pelos diversos ensinamentos e orientações dentro e fora das salas de aula.

Aos meus queridos tios Jorge e Verónica, pelos conselhos, o carinho e o constante apoio durante estes anos no Brasil. Sem vocês não teria conseguido!

Aos meus primos Christian, Ingrid, Maik, Javier, Ariane, Pamela, Susana, Pablo e Kevin, pela parceria e as brincadeiras que me fizeram sentir o calor de um lar ainda que longe de casa.

Aos meus queridos familiares no Peru, pais, avós, irmãos, tios e primos, que apesar da distância me animaram a continuar nesta empreitada.

Aos amigos e “coleguinhas” da pós-graduação do EQA/UFSC, Laura, Jacque, Flávia, Marla, Palloma, Majo, Eliane, Marlene, Manuela, Isadora, Angelise, Douglas, Luís, Eto, Juca, Ricardo, Denise, Guilherme, Alessandra, Fred, Katia, Daiane, Josamaique, André, Viviane, Lindomar, Daniela, Mara, Vanessa, Luciana, Clarissa, Fabiana, Fernanda, Gabrieli, Cíntia, Wiaslan, Felipe, Santiago e Mirelle, pelos momentos de estudo e de descontração, pelos passeios e as festas que alegraram nossas vidas. Levo a todos no meu coração!

Aos amigos e colegas do LATESC, Natália, Kátia, Patrícia, Simone, Glaucia, Sara, Camila, Juliana, Páulia, Pedro, Gustavo, Alcidênio e Jaime pelas discussões acadêmicas e outras nem tanto que fizeram mais prazeroso o tempo de estudo.

Aos amigos e colegas que coincidimos na URI Campus de Erechim, Gustavo, Marcos, Yuri, Jéssica, Guilherme, Haiala, Leonardo, Valéria, Marcus, Clarissa, Rogério, Claudia, Marceli, Vinicius, Ricardo,

Jonas, Robison, Toni, Tassio†, Chaline, Débora, Gustavo, Samantha, Melânia, Renata, Carla, Taís e Bebel, guardo gratas lembranças daquele tempo juntos.

Aos amigos que conheci em Florianópolis, Felipe, Edson, Eziquiel, Everton, Rafael, Pedro, Danilo, Wilmar, Francisca, Camila, Tadeu, Marjorie, Samia, Samara, Rosiane, Fernando, Felipe, Renan, Pedro, Bianca, Luiz, Vicente, Bruna e Roberta. Foi muito legal ter compartilhado esse tempo com vocês!

Aos amigos de longa data que, desde o Peru, no Brasil e do resto do mundo torceram pelo sucesso dos meus estudos. Agradeço a todos!

No solo no hubiera sido nada sin ustedes, sino con toda la gente que estuvo a mi alrededor desde el comienzo... Algunos siguen hasta hoy.

¡Gracias totales!



## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a produção dos ésteres alquílicos de ácidos graxos obtidos a partir da reação do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas. Os álcoois usados nas reações foram metanol e etanol. Diversas amostras de óleo de macaúba foram analisadas e caracterizadas físico-quimicamente, sendo verificado que o elevado teor de acidez é uma característica comum entre eles. Portanto, a produção dos ésteres seria devida a dois principais mecanismos de reação, a transesterificação de glicerídeos e a esterificação de ácidos graxos livres. Mediante ensaios para determinar a máxima conversão de ésteres foi verificado que a presença de impurezas nos óleos afeta o rendimento dos ésteres. Assim, apesar do óleo da polpa de macaúba possuir mais de 90% em peso de compostos esterificáveis, o máximo rendimento que poderia ser atingido foi de 80%. A produção dos ésteres a partir do óleo de macaúba foi estudada em três sistemas reacionais que dependeram do álcool de reação usado: metanol, etanol e etanol com adição de 10% de água. As condições de reação avaliadas foram a temperatura, a pressão, a razão mássica de óleo para álcool e a vazão de alimentação da mistura reacional ao reator. Ao avaliar as condições de reação foi verificado que as principais variáveis que afetam a produção dos ésteres são a temperatura e o tempo de reação. Tratamentos prolongados a elevadas temperaturas poderiam diminuir o rendimento de ésteres devido à decomposição térmica dos compostos da reação. Foi proposto um modelo matemático para descrever a cinética de reação do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas o qual consiste na solução de um sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares de primeira ordem. O modelo cinético foi concebido para representar a produção de ésteres devido às reações reversíveis e simultâneas da transesterificação de triacilglicerídeos e esterificação de ácidos graxos livres. Portanto, as três variáveis do modelo foram as concentrações molares de triacilglicerídeos, de ácidos graxos livres e dos ésteres produzidos. O ajuste do modelo aos dados experimentais foi avaliado em função do erro médio quadrático. Os parâmetros cinéticos dos três sistemas reacionais foram calculados. A seguir, as cinéticas de reação com melhor ajuste dos dados experimentais foram empregadas para simular o processo de produção de ésteres em larga escala e estimar os custos de manufatura. O critério de aumento de escala dos dados experimentais foi que os rendimentos de ésteres seriam similares se a razão entre o óleo de macaúba e o álcool

da reação fosse mantida constante. O programa SuperPro Designer foi usado para realizar as simulações dos três sistemas reacionais estudados. Nenhum dos três sistemas avaliados seria rentável. Os menores custos de manufatura foram obtidos para o sistema que usa metanol como álcool de reação.

**Palavras-chave:** Óleo de macaúba, transesterificação, esterificação, fluidos supercríticos, biodiesel, modelo cinético, simulação de processos, custo de manufatura.

## ABSTRACT

The objective of this work was to study the production of fatty acids alkyl esters obtained from the reaction of macauba pulp oil with alcohols in supercritical conditions. The alcohols used in the reactions were methanol and ethanol. Several macauba oil samples were analyzed and characterized. It was found that a common feature among these oils is their high acid value. Therefore, the ester production was due to two main reaction mechanisms, the transesterification of glycerides and the esterification of free fatty acids. By determining the maximum ester conversion it was found that the presence of impurities in the oil would affect esters yield. Thus, although oil macauba pulp contains more than 90% weight of compounds that could become esters, the maximum throughput that could be achieved would be 80%. The production of esters from macauba oil was studied in three reaction systems which depended on the alcohol used: methanol, ethanol, and ethanol with the addition of 10% water. The reaction conditions evaluated were temperature, pressure, mass rate of oil to alcohol and feed flow of reaction mixture. After evaluate the reaction conditions it was found that the main variables affecting ester production are temperature and reaction time. Prolonged treatments at high temperatures could reduce the yield of ester due to thermal decomposition of the reaction compounds. It was proposed a mathematical model to describe reaction kinetics of macauba pulp oil with alcohols under supercritical conditions which consists in solving a nonlinear, first-order, ordinary differential system of equations. The kinetic model was designed to represent the ester production due to reversible transesterification of triacylglycerides and esterification of free fatty acids occurring simultaneously. Hence, the three model variables are the molar concentrations of triacylglycerides, free fatty acids and esters produced. The suitability of the model to the experimental data was evaluated using the root mean square error. The kinetic parameters for the three reaction systems were calculated. Next, the reaction kinetics with the best fit of experimental data were used to simulate the ester production process on a large scale and estimate the costs of manufacturing. The criterion for scaling-up the experimental data was to keep constant the ratio between macauba pulp oil and the reaction alcohol; consequently similar ester yields would be obtained. The software SuperPro Designer was used to perform the simulations of the three reaction systems studied. None of the three

systems studied was found profitable. The lower costs of manufacturing were obtained for the system that uses methanol as reaction alcohol.

**Keywords:** macauba oil, transesterification, esterification, supercritical fluids, biodiesel, kinetic modeling, process simulation, cost of manufacturing.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Vista da palmeira macaúba com destaque aos cachos carregando os frutos. ....	34
Figura 1.2.	Corte transversal do fruto da palma macaúba. 1 = epicarpo (casca), 2 = mesocarpo (polpa), 3 = endocarpo, 4 = albúmen (amêndoa). (FARIAS, 2010). ....	36
Figura 1.3.	Equação geral da transesterificação de triacilglicerídeos com álcool ( $R_1$ , $R_2$ , $R_3$ e $R'$ representam aos grupos alquila). ....	38
Figura 1.4.	Reações consecutivas e reversíveis da transesterificação ( $R_1$ , $R_2$ , $R_3$ e $R'$ representam aos grupos alquila). ....	38
Figura 1.5.	Métodos da transesterificação de triacilglicerídeos em função da ativação da reação. ....	39
Figura 1.6.	Esquema dos vários processos que podem ocorrer ao expor-se um óleo a um álcool em condições supercríticas. Adaptado de Vieitez, (2010a). ....	41
Figura 2.1.	Armazenamento dos frutos da palma macaúba pelos produtores rurais. ....	52
Figura 2.2.	Filtragem do óleo da polpa de macaúba e resíduos obtidos. ....	53
Figura 2.3.	Grupos químicos analisados por TLC nos óleos de macaúba, (a) Polpa 1 e Polpa 2, (b) Polpa 3, Polpa 4 e Amêndoa 1. ....	59
Figura 2.4.	Identificação de ésteres por TLC nos óleos de macaúba, Polpa 3 (P-3), Polpa 4 (P-4), Amêndoa 1 (A-1) e no óleo de soja refinado (OSR). ....	63
Figura 2.5.	Cromatograma da análise por HPLC do óleo de macaúba Polpa 1. ....	64
Figura 2.6.	Cromatograma da análise por HPLC do óleo de macaúba Polpa 2. ....	64
Figura 2.7.	Cromatograma da análise por HPLC do óleo de macaúba Polpa 3. ....	64
Figura 2.8.	Cromatograma da análise por HPLC do óleo de macaúba Polpa 4. ....	65
Figura 2.9.	Cromatograma da análise por HPLC do óleo de macaúba Amêndoa 1. ....	65
Figura 3.1.	Diagrama esquemático do aparato experimental usado nos experimentos de produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas. ....	70
Figura 3.2.	Teores de FFA, TAG e FAME obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Razão mássica óleo:MeOH 1:0,72. ....	75
Figura 3.3.	Teores de FFA, TAG e FAME obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Razão mássica óleo:MeOH 1:1,45. ....	76

Figura 3.4.	Teores de FFA, TAG e FAEE obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Razão mássica óleo:MeOH 1:1,04. ....	76
Figura 3.5.	Teores de FFA, TAG e FAEE obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Razão mássica óleo:MeOH 1:2,08. ....	77
Figura 3.6.	Teores de FFA, TAG e FAEE obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Razão mássica óleo:MeOH 1:1,04. ....	77
Figura 3.7.	Teores de FFA, TAG e FAEE obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Razão mássica óleo:MeOH 1:2,08. ....	78
Figura 3.8.	Efetividades de produção de FAME nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. ....	81
Figura 3.9.	Efetividades de produção de FAME nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. ....	81
Figura 3.10.	Efetividades de produção de FAEE nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. ....	82
Figura 3.11.	Efetividades de produção de FAEE nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. ....	82
Figura 3.12.	Efetividades de produção de FAEE nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. ....	83
Figura 3.13.	Efetividades de produção de FAEE nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. ....	83
Figura 4.1.	Evolução dos valores da função objetivo na minimização realizada pela função fminsearch. Condições de reação: 623 K, 10 MPa, 1:2,08 razão mássica óleo:etanol. ....	110
Figura 4.2.	Verificação gráfica da minimização da função objetivo avaliando os parâmetros cinéticos da reação de transesterificação, $x_1 (k_{TE1})$ e $x_2 (k_{TE2})$ . Condições de reação: 623 K, 10 MPa, 1:2,08 razão mássica óleo:etanol. ....	111
Figura 4.3.	Verificação gráfica da minimização da função objetivo avaliando os parâmetros cinéticos da reação de esterificação, $x_3 (k_{E1})$ e $x_4 (k_{E2})$ . Condições de reação: 623 K, 10 MPa, 1:2,08 razão mássica óleo:etanol. ....	112
Figura 4.4.	Solução gráfica do modelo cinético da reação do óleo de polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação: 623 K, 10 MPa, 1:2,08 razão mássica óleo:etanol. [○] Valores reais, [-] Modelo. ....	113

Figura 4.5.	Comparação entre os valores experimentais e calculados da concentração molar de FAEE correspondente à reação do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação: 623 K, 10 MPa, 1:2,08 razão mássica óleo:etanol. ....	113
Figura 4.6.	Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo de polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Condições de reação: 1:0,72 razão mássica óleo:MeOH; (a) 573 K, 10 MPa; (b) 623 K, 10 MPa; (c) 573 K, 20 MPa; (d) 623 K, 20 MPa. [○] Valores reais, [–] Modelo. ....	117
Figura 4.7.	Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo de polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Condições de reação: 1:1,45 razão mássica óleo:MeOH; (a) 573 K, 10 MPa; (b) 623 K, 10 MPa; (c) 573 K, 20 MPa; (d) 623 K, 20 MPa. [○] Valores reais, [–] Modelo. ....	120
Figura 4.8.	Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo de polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação: 1:1,04 razão mássica óleo:EtOH; (a) 573 K, 10 MPa; (b) 623 K, 10 MPa; (c) 573 K, 20 MPa; (d) 623 K, 20 MPa. [○] Valores reais, [–] Modelo. ....	122
Figura 4.9.	Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo de polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação: 1:2,08 razão mássica óleo:EtOH; (a) 573 K, 10 MPa; (b) 623 K, 10 MPa; (c) 573 K, 20 MPa; (d) 623 K, 20 MPa. [○] Valores reais, [–] Modelo. ....	124
Figura 4.10.	Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo de polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Condições de reação: 1:1,04 razão mássica óleo:EtOH; (a) 573 K, 10 MPa; (b) 623 K, 10 MPa; (c) 573 K, 20 MPa; (d) 623 K, 20 MPa. [○] Valores reais, [–] Modelo. ....	126
Figura 4.11.	Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo de polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Condições de reação: 1:2,08 razão mássica óleo:EtOH; (a) 573 K, 10 MPa; (b) 623 K, 10 MPa; (c) 573 K, 20 MPa; (d) 623 K, 20 MPa. [○] Valores reais, [–] Modelo. ....	128
Figura 4.12.	Comparação entre os valores experimentais e calculados da concentração molar de FAME correspondentes às reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. ....	133
Figura 4.13.	Comparação entre os valores experimentais e calculados da concentração molar de FAEE correspondentes às reações do	

	óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. ....	134
Figura 4.14.	Comparação entre os valores experimentais e calculados da concentração molar de FAEE correspondentes às reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição 10% de água ao álcool. ....	135
Figura 5.1.	Fluxograma do processo de produção de ésteres a partir da reação do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas. ....	142
Figura 5.2.	Evolução dos custos de manufatura no processamento anual de 40000 toneladas de óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45. ....	168
Figura 5.3.	Evolução dos custos de manufatura no processamento anual de 40000 toneladas de óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08. ....	169
Figura 5.4.	Evolução dos custos de manufatura no processamento anual de 40000 toneladas de óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas com adição 10% de água ao álcool. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04. ....	170



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.	Distribuição do óleo nos frutos da palmeira macaúba.....	35
Tabela 1.2.	Propriedades críticas do metanol, etanol e água.....	41
Tabela 1.3.	Estudos que avaliaram os custos de manufatura (COM) do biodiesel produzido pelo método supercrítico mediante a simulação computacional do processo em escala industrial.....	43
Tabela 2.1.	Identificação dos óleos não refinados de macaúba.....	54
Tabela 2.2.	Composição em ácidos graxos dos óleos de macaúba.....	60
Tabela 2.3.	Caracterização físico-química dos óleos de macaúba. ....	61
Tabela 3.1.	Valores das variáveis de reação utilizadas nos experimentos de produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.....	71
Tabela 4.1.	Concentrações molares iniciais de ROH, TAG, H <sub>2</sub> O e FFA calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.....	99
Tabela 4.2.	Concentrações molares de FAME calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. ....	100
Tabela 4.3.	Concentrações molares de TAG calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. ....	100
Tabela 4.4.	Concentrações molares de FFA calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. ....	101
Tabela 4.5.	Concentrações molares de FAEE calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. ....	101
Tabela 4.6.	Concentrações molares de TAG calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. ....	102
Tabela 4.7.	Concentrações molares de FFA calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. ....	102
Tabela 4.8.	Concentrações molares de FAEE calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. ....	103
Tabela 4.9.	Concentrações molares de TAG calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. ....	103
Tabela 4.10.	Concentrações molares de FFA calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. ....	104

Tabela 4.11.	Valores dos parâmetros cinéticos calculados para as reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. ....	115
Tabela 4.12.	Valores dos parâmetros cinéticos calculados para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. ....	115
Tabela 4.13.	Valores dos parâmetros cinéticos calculados para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% água ao álcool. ....	116
Tabela 4.14.	Valores de RMSE das variáveis TAG, FFA e FAME das reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. ....	130
Tabela 4.15.	Valores de RMSE das variáveis TAG, FFA e FAEE das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. ....	131
Tabela 4.16.	Valores de RMSE das variáveis TAG, FFA e FAEE das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% água ao álcool. ....	131
Tabela 5.1.	Propriedades físico-químicas dos compostos implementados na base de dados do SuperPro Designer. ....	145
Tabela 5.2.	Valores das taxas de alimentação usados nas simulações do processo de produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba. ....	146
Tabela 5.3.	Descrição dos equipamentos usados nas simulações das reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas. ....	147
Tabela 5.4.	Parâmetros gerais usados na avaliação econômica da produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas. ....	149
Tabela 5.5.	Parâmetros do capital de investimento usados na avaliação econômica da produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas. ....	150
Tabela 5.6.	Parâmetros do custo de produção usados na avaliação econômica da produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas. ....	151
Tabela 5.7.	Principais correntes da mistura reacional obtidas no SuperPro Designer e apresentadas por Lee <i>et al.</i> (2011) na simulação do processo de produção de biodiesel ( $4,0 \times 10^4$ ton.ano <sup>-1</sup> ) a partir de óleo residual de canola com metanol em condições supercríticas. ....	152
Tabela 5.8.	Valores do consumo de energia do processo simulado no SuperPro Designer e os apresentados por Lee <i>et al.</i> (2011). ....	153
Tabela 5.9.	Resultados da avaliação econômica do processo simulado no SuperPro Designer e os apresentados por Lee <i>et al.</i> (2011). ....	154

Tabela 5.10.	Índices de rentabilidade do processo simulado no SuperPro Designer e os apresentados por Lee <i>et al.</i> (2011).....	154
Tabela 5.11.	Valores de conversão de FFA e TAG e a correspondente produção de FAME nas simulações das reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45.....	155
Tabela 5.12.	Valores de conversão de FFA e TAG e a correspondente produção de FAEE nas simulações das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08. ....	156
Tabela 5.13.	Valores de conversão de FFA e TAG e a correspondente produção de FAEE nas simulações das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04. ....	157
Tabela 5.14.	Principais correntes da mistura reacional na simulação do processo de produção FAME a partir do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45. (Fluxograma da Figura 5.1).....	158
Tabela 5.15.	Principais correntes da mistura reacional na simulação do processo de produção FAEE a partir do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08. (Fluxograma da Figura 5.1).....	159
Tabela 5.16.	Principais correntes da mistura reacional na simulação do processo de produção FAEE a partir do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04. (Fluxograma da Figura 5.1).....	160
Tabela 5.17.	Valores do consumo de energia do processo de produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com $\tau = 30$ min....	161
Tabela 5.18.	Preços das matérias-primas e dos produtos dos processos de produção de ésteres a partir de óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas. ....	163
Tabela 5.19.	Resultados da avaliação econômica, em milhões de US\$, do processo de produção de FAME a partir de óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45.....	164
Tabela 5.20.	Resultados da avaliação econômica, em milhões de US\$, do processo de produção de FAEE a partir de óleo da polpa de	

	macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08.....	165
Tabela 5.21.	Resultados da avaliação econômica, em milhões de US\$, do processo de produção de FAEE a partir de óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04.....	166

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$C_i^{\text{exp}}$	– concentrações molares obtidas experimentalmente
$C_{ij}^{\text{exp}}$	– vetor dos dados experimentais de concentração molar
$C_{ij}^{\text{calc}}$	– vetor dos valores de concentração molar calculados
$\%m_{\text{esp}}$	– percentagem mássica da espécie
$\theta$	– vetor dos parâmetros ajustáveis
$\theta_{\text{inf}}$	– vetor com os limites inferiores para os parâmetros cinéticos
$\theta_{\text{sup}}$	– vetor com os limites superiores para os parâmetros cinéticos
$a, b$	– parâmetros da regressão linear para a densidade na fase líquida
$C_{\text{esp}}$	– concentração molar das espécies químicas de interesse
$C_p$	– capacidade calorífica na fase líquida
$d_{\text{int}}$	– diâmetro interno
$H_f$	– entalpia de formação
$k_{E1}$	– constante cinética de esterificação direta ( $x_3$ )
$k_{E2}$	– constante cinética de esterificação inversa ( $x_4$ )
$k_{TE1}$	– constante cinética de transesterificação direta ( $x_1$ )
$k_{TE2}$	– constante cinética de transesterificação inversa ( $x_2$ )
$m_{\text{amos}}$	– massa total da amostra
$m_{\text{esp}}$	– massa da espécie
$M_{\text{esp}}$	– massa molar da espécie
$n_{\text{esp}}$	– quantidade da espécie na mistura reacional
$N_{\text{obs}}$	– número de observações
$N_{\text{var}}$	– número de variáveis
$obj$	– função objetivo
$p_c$	– pressão crítica
$Q$	– vazão de alimentação
$R^2$	– coeficiente de determinação
$t$	– tempo de residência aparente
$T_b$	– temperatura normal de ebulição
$T_c$	– temperatura crítica
$T_m$	– temperatura normal de fusão
$V$	– volume do reator
$v_E$	– velocidade de reação da esterificação

$V_{gasto-a}$	– volume gasto com a amostra
$V_{gasto-b}$	– volume gasto com a solução brando
$V_{gasto-KOH}$	– volume gasto da solução de KOH
$V_{mis}$	– volume total da mistura reacional
$v_{TE}$	– velocidade de reação da transesterificação
<b>y</b>	– vetor com as variáveis do modelo
$Z_c$	– fator de compressibilidade crítico
$\rho_{esp}$	– densidade da espécie
$\tau$	– tempo de residência no reator
$\omega$	– fator acêntrico
A%	– acidez, percentual de ácidos graxos livres em um óleo ou gordura
AV	– índice de acidez
B	– bomba de engrenagem
BL	– bomba de líquido
COL	– custos da mão de obra
COM	– custo de manufatura líquido
cte	– constante
D	– coluna de destilação
DAG	– diacilglicerídeos
DC	– custos diretos
ECN	– número de carbono equivalente
EF	– evaporador flash
EPC	– custo dos equipamentos
EtOH	– álcool etílico, etanol
FAAE	– ésteres alquílicos de ácidos graxos
FAEE	– ésteres etílicos de ácidos graxos
FAME	– ésteres metílicos de ácidos graxos
FCI	– custo fixo do investimento
FFA	– ácidos graxos livres
FID	– detector de ionização de chama
FOB	– sem custos de transporte
GC	– cromatografia gasosa
GLY	– glicerol
HPLC	– cromatografia líquida de alta eficiência
IC	– custos indiretos
M	– misturador
MAG	– monoacilglicerídeos

MeOH	– álcool metílico, metanol
n.i.	– não identificado
n.r.	– não realizado
OC	– custos adicionais
OSR	– óleo de soja refinado
PFR	– reator de fluxo pistonado
PV	– índice de peróxido
RC	– reservatório coletor
RM	– reservatório misturador
RMSE	– raiz quadrada do erro quadrático médio
ROH	– álcool
SR	– sistema de resfriamento
SSE	– soma dos erros ao quadrado
TA	– tanque de armazenamento
TAG	– triacilglicerídeos
TC	– trocador de calor
TD	– tanque de decantação
TLC	– Cromatografia em camada delgada
V	– válvula
VCP	– válvula de controle de pressão
VR	– válvula de retenção





## SUMÁRIO

<b>DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO</b> .....	<b>27</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>29</b>
1.1. ANTECEDENTES .....	31
1.2. ÓLEOS VEGETAIS .....	32
1.2.1. Óleo de soja .....	32
1.2.2. Óleo de macaúba.....	33
1.3. PRODUÇÃO DE ÉSTERES E BIODIESEL.....	37
1.3.1. Métodos de produção.....	37
1.3.2. Método supercrítico .....	39
1.4. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E ANÁLISE ECONÔMICA .....	42
1.5. CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE .....	45
1.6.1. Objetivo geral.....	46
1.6.2. Objetivos específicos .....	46
<b>2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE MACAÚBA</b> .....	<b>49</b>
2.1. INTRODUÇÃO .....	51
2.2. ÓLEO DE MACAÚBA .....	51
2.3. METODOLOGIAS .....	54
2.3.1. Identificação de grupos químicos.....	54
2.3.2. Composição em ácidos graxos .....	55
2.3.3. Índice de peróxido.....	55
2.3.4. Teor de água.....	56
2.3.5. Índice de acidez.....	56
2.3.6. Determinação quantitativa de triacilglicerídeos, diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos .....	57
2.3.7. Determinação do potencial de produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (convertibilidade) .....	58
2.3.8. Análise de triacilglicerídeos .....	58
2.5. CONCLUSÕES .....	66
<b>3. REAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA COM ÁLCOOIS EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS</b> .....	<b>67</b>
3.1. INTRODUÇÃO .....	69
3.2. METODOLOGIAS .....	69
3.2.1. Equipamento e reagentes .....	69
3.2.2. Variáveis da reação .....	70
3.2.3. Procedimento experimental.....	72
3.2.4. Quantificação dos ésteres nos produtos da reação .....	73
3.2.5. Quantificação dos triacilglicerídeos nos produtos da reação.....	73
3.2.6. Quantificação dos ácidos graxos livres nos produtos da reação.....	74
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	74
3.4. CONCLUSÕES .....	84
<b>4. MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DE REAÇÃO</b> .....	<b>87</b>
4.1. INTRODUÇÃO .....	89

4.2.	METODOLOGIAS.....	90
4.2.1.	Modelo cinético da reação do óleo de macaúba com álcoois em condições supercríticas .....	90
4.2.2.	Formulação do problema para o cálculo dos parâmetros cinéticos .....	95
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	97
4.3.1.	Conversão à base molar dos dados experimentais .....	98
4.3.2.	Implementação da solução do modelo cinético no MATLAB .....	104
4.3.3.	Solução do modelo cinético .....	109
4.3.4.	Parâmetros cinéticos e curvas da cinética de reação .....	114
4.4.	CONCLUSÕES .....	135
<b>5.</b>	<b>SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES A PARTIR DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA.....</b>	<b>137</b>
5.1.	INTRODUÇÃO .....	139
5.2.	METODOLOGIAS .....	140
5.2.1.	Implementação do processo no simulador .....	140
5.2.2.	Definição dos compostos para as simulações e aumento de escala dos dados experimentais .....	143
5.2.3.	Dimensionamento dos equipamentos e avaliação econômica .....	146
5.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	151
5.3.1.	Validação do processo implementado no simulador .....	151
5.3.2.	Simulações do processo de produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba.....	155
5.3.3.	Custos de manufatura e parâmetros econômicos.....	162
5.4.	CONCLUSÕES .....	170
<b>6.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>173</b>
6.1.	CONCLUSÕES GLOBAIS .....	176
6.2.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	177
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>179</b>
	ANEXOS .....	189
	ANEXO A PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	191
	ANEXO B RESULTADOS DA REAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA COM ÁLCOOIS EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS .....	193
	ANEXO C RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO MODELO CINÉTICO ....	199
	ANEXO D RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES NO SUPERPRO DESIGNER.....	247

## DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO

Produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas: estudo da cinética de reação e dos custos de manufatura em escala industrial

### Por quê?

- Existe uma grande demanda de energia e a produção a partir de fontes renováveis é incentivada.
- A produção de ésteres usando álcoois em condições supercríticas permite o uso de materiais menos refinados como o óleo bruto de macaúba.
- O óleo de macaúba não tem tradição como alimento humano e seu potencial de produção por hectare cultivado é muito superior ao da soja.

### O quê foi feito?

- O potencial do óleo de macaúba para a produção de ésteres foi apontado, mas não foi estudada sua reação em modo contínuo com álcoois em condições supercríticas.
- Os poucos modelos cinéticos propostos para as reações de outros materiais graxos na produção de ésteres com o método supercrítico não são comparáveis entre si e são específicas para cada sistema.

### Hipóteses

- Pode ser estabelecido um modelo cinético para a reação do óleo de macaúba com álcoois em condições supercríticas?
- Os custos de produção dos ésteres usando o óleo de macaúba são competitivos?

### Procedimento experimental

- Caracterização físico-química do óleo de macaúba.
- Determinação do potencial de produção de ésteres usando o óleo de macaúba.
- Produção dos ésteres avaliando as principais variáveis de processo.
- Modelagem matemática da cinética de reação com álcoois em condições supercríticas.
- Determinação dos custos de manufatura na produção industrial dos ésteres usando um simulador comercial.

### Respostas

- Identificar e quantificar os compostos esterificáveis no óleo de macaúba.
- Determinar as variáveis de reação visando uma maior produção de ésteres.
- Propor um modelo cinético para a produção de ésteres a partir do óleo de macaúba com álcoois em condições supercríticas.
- Estimar os custos de manufatura e a rentabilidade do processo de produção dos ésteres.

Os conteúdos do trabalho desenvolvido serão apresentados neste documento segundo o seguinte esquema.

Capítulo 1: Introdução	⇒	<ul style="list-style-type: none"><li>• Contextualização do campo de estudo</li><li>• Apresentação da revisão bibliográfica e dos objetivos a serem alcançados</li></ul>
Capítulo 2: Caracterização físico-química do óleo de macaúba	⇒	<ul style="list-style-type: none"><li>• Estudo aprofundado da matéria-prima para elucidar os baixos rendimentos de produção dos ésteres obtidos em testes preliminares</li><li>• Determinação dos compostos esterificáveis presentes na matéria-prima</li><li>• Determinação do máximo rendimento de ésteres a ser atingido com o óleo de macaúba</li></ul>
Capítulo 3: Reação do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas	⇒	<ul style="list-style-type: none"><li>• Verificação da viabilidade técnica da produção dos ésteres pelo método supercrítico</li><li>• Determinação das melhores condições de reação visando o maior rendimento de ésteres</li><li>• Avaliação dos resultados e determinação dos compostos esterificáveis não reagidos</li></ul>
Capítulo 4: Modelagem matemática da cinética de reação	⇒	<ul style="list-style-type: none"><li>• Proposta de um modelo cinético que considere os principais mecanismos de reação verificados no sistema reacional</li><li>• Validação do modelo mediante o ajuste dos dados experimentais</li><li>• Determinação dos parâmetros cinéticos e os desvios do modelo</li></ul>
Capítulo 5: Simulação computacional do processo de produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba	⇒	<ul style="list-style-type: none"><li>• Uso de software comercial (SuperPro Desginer) para simular o processo de produção dos ésteres em larga escala</li><li>• Determinação dos custos de manufatura e a rentabilidade do processo</li></ul>
Capítulo 6: Considerações finais	⇒	<ul style="list-style-type: none"><li>• Conclusões globais</li><li>• Sugestões para trabalhos futuros</li></ul>

## **CAPÍTULO 1.**

### **INTRODUÇÃO**

---



## 1.1. ANTECEDENTES

O atual estilo de vida da humanidade não pode prescindir do consumo de energia e esta advém em grande parte da queima de materiais provindos de fontes fósseis (petróleo, gás natural e carvão). É conhecido que essas fontes são limitadas e a demanda por energia é crescente. Neste contexto, a procura por novas alternativas de fontes de energia renováveis tem impulsionado pesquisas no mundo todo, dentre elas o estudo dos biocombustíveis.

O biodiesel é um biocombustível que pode ser produzido a partir de fontes inteiramente renováveis e cuja utilização não requer modificações nos motores diesel (ASTM, 2012). A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP define o biodiesel como um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, com teor de éster mínimo de 96,5% em massa (ANP, 2012).

A utilização de óleos vegetais para produzir biodiesel é considerada uma alternativa muito interessante devido às vantagens técnicas e ambientais em comparação com o diesel de petróleo (BALAT e BALAT, 2010). Aproximadamente 80% do biodiesel produzido no Brasil utiliza como matéria-prima o óleo de soja (MME/EPE, 2012), que também poderia ser destinado à indústria de alimentos ou à exportação e cuja produtividade é 400-700 kg óleo/ha-ano (CAIRES *et al.*, 2003; USDA/FAS, 2013). A palma macaúba (*Acrocomia aculeata*) é nativa de zonas tropicais e possui uma elevada produtividade de óleo dos seus frutos (1500-5000 kg óleo/ha-ano), cuja produção é de baixo custo e não tem tradição como alimento (MOTTA *et al.*, 2002; ANDRADE *et al.*, 2006a; AGROENERGIA SRL, 2011).

A produção industrial de biodiesel é normalmente realizada pela transesterificação por catálise química de óleos vegetais na presença de um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) formando ésteres de ácidos graxos e glicerol (VASUDEVAN e BRIGGS, 2008). O método supercrítico tem demonstrado ser efetivo na produção de ésteres sem o uso de catalisadores e inclusive com matérias-primas que não podem ser utilizadas sem tratamento prévio na catálise convencional (PINNARAT e SAVAGE, 2008; WEN *et al.*, 2009).

A viabilidade técnica do método supercrítico está muito bem documentada na bibliografia e estudos vêm sendo realizados visando proporcionar a competitividade econômica requerida para este método,

como por exemplo, a utilização de matérias-primas baratas, processamento em modo contínuo e otimização dos parâmetros de processo (PINNARAT e SAVAGE, 2008; WEN *et al.*, 2009; BALAT e BALAT, 2010; ANITESCU e BRUNO, 2012). Mesmo assim, na literatura atualizada ainda existe uma lacuna relevante em relação a estudos de viabilidade econômica do processo de produção de biodiesel pelo método supercrítico.

É muito importante o estudo e desenvolvimento de novas tecnologias que permitam obter verdadeiras alternativas aos combustíveis fósseis através de produtos que atendam às demandas energéticas, sociais, ambientais e de competitividade no mercado globalizado. Neste sentido, este trabalho justifica-se pela necessidade de obter informações relevantes na construção da plataforma de conhecimentos que finalmente permita a definição da real situação e a projeção dos cenários para a produção de biodiesel pelo método supercrítico em modo contínuo usando matérias-primas chaves como o óleo de macaúba.

## 1.2. ÓLEOS VEGETAIS

Os biocombustíveis têm aumentado gradativamente sua participação na matriz energética brasileira, como é o caso da muito bem desenvolvida indústria do etanol. Assim, o cenário para a produção de biodiesel no Brasil também é favorável, pois há políticas governamentais voltadas a este fim. Por lei deve-se adicionar biodiesel ao diesel de petróleo vendido no país e também há incentivos aos produtores rurais o cultivo de plantas destinadas a produção de biocombustíveis. Contudo, aproximadamente 80% do biodiesel produzido no Brasil usa uma única fonte, o óleo de soja (MME/EPE, 2012).

### 1.2.1. Óleo de soja

O cultivo de soja é importante no Brasil, em especial para a produção do óleo que nos últimos anos tem utilizado mais de 45% dos grãos cultivados e cuja produtividade é de 400-700 kg óleo/ha-ano. Durante os anos 2011 e 2012 foram produzidos, respectivamente, 7,1 e 7,5 milhões t óleo/ano, dos quais 23% foram exportados, 46% consumidos com alimento e 27% destinados à produção de biodiesel (CAIRES *et al.*, 2003; USDA/FAS, 2013). Neste mesmo período, o



preço do óleo de soja teve um valor médio FOB de US\$ 1100 por tonelada (ALICEWEB, 2013).

A utilização do óleo de soja para a produção de biodiesel tem sido amplamente estudada e na literatura podem ser encontrados trabalhos usando este óleo na produção de ésteres metílicos ou etílicos por diversos métodos de transesterificação, avaliando os parâmetros de processo e otimizando as condições de reação (SILVA *et al.*, 2007; HE *et al.*, 2007; VIEITEZ *et al.*, 2008; YIN *et al.*, 2008; BERTOLDI *et al.*, 2009; VIEITEZ *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2011). Também há trabalhos que estudaram a produção de biodiesel pelo método supercrítico usando óleo de soja degomado (VIEITEZ, 2010b; RADE *et al.*, 2015) ou óleo de soja usado após fritura (GONZALEZ, 2012).

### **1.2.2. Óleo de macaúba**

Na busca por fazer do biodiesel um combustível mais competitivo economicamente, vêm sendo estudadas novas tecnologias e matérias-primas mais baratas. Este é o caso do óleo de macaúba, cujo valor no mercado é próximo ao do óleo de palma, entre US\$ 600 e US\$ 800 por tonelada FOB (ALICEWEB, 2013).

Dos frutos (cocos) da palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata*) pode ser obtido óleo tanto da polpa quanto da amêndoa, os quais têm pouca tradição como alimento e são principalmente usados para a elaboração de sabões (MOTTA *et al.*, 2002). A Figura 1.1 apresenta uma ilustração da palmeira macaúba com destaque nos cachos de seus frutos.

A produtividade de óleo desta planta é elevada, 1500-5000 kg óleo/ha-ano, o que a coloca como a segunda maior produção de óleo no mundo somente atrás da palma ou dendezeiro (*Elaeis guineensis*). A palmeira macaúba atinge uma elevada produtividade depois de 4 anos de crescimento e continua produzindo por até 100 anos. Outras características importantes desta palmeira são sua resistência às pragas e as variações climáticas, podendo crescer em lugares com diversas temperaturas e áreas de baixa precipitação pluvial (MOTTA *et al.*, 2002; ANDRADE *et al.*, 2006a; AGROENERGIA SRL, 2011; CICONINI *et al.*, 2013).

Figura 1.1. Vista da palmeira macaúba com destaque aos cachos carregando os frutos.



O bom condicionamento da palmeira macaúba a diversos ambientes e sua alta produtividade ainda em plantios silvestres têm evitado o desenvolvimento das culturas de macaúba e seu devido planejamento (CICONINI *et al.*, 2013). Atualmente, uma grande parte dos frutos de macaúba que são processados pela indústria provém destas plantações que não possuem a devida domesticação sistemática. Alguns estudos apontam que com o apropriado planejamento da cultura de macaúba e o aprimoramento dos processos de extração do óleo, a produtividade do óleo de macaúba poderia facilmente atingir os 6000 kg óleo/ha-ano (ANDRADE *et al.*, 2006a; OBERLAENDER e BOHN, 2008; SILVA e ANDRADE, 2013).

A distribuição do óleo nos frutos da palmeira macaúba tem sido estudada por vários autores e a compilação dessas informações está apresentada na Tabela 1.1. Considerando todos esses dados, os frutos da macaúba podem apresentar entre 9 a 26% de óleo com um valor médio de 19% em base úmida. A polpa apresenta de 46 a 78% de óleo com valor médio de 59% em base seca e a amêndoa exibe de 43 a 60% de óleo com valor médio de 53% também em base seca. A Figura 1.2 mostra o corte transversal do fruto com a respectiva identificação de

cada uma das suas partes (ANDRADE *et al.*, 2006b; RODRIGUES, 2007; FARIAS, 2010; CONCEIÇÃO *et al.*, 2012).

No perfil de ácidos graxos do óleo da polpa de macaúba são encontradas semelhanças com o perfil de ácidos graxos do azeite de oliva apresentando também um elevado valor de ácido oleico, além disso, também são reportados elevados valores de compostos bioativos como carotenoides e tocoferóis neste óleo (COIMBRA e JORGE, 2011; AOQUI, 2012). Apesar disso, o óleo da polpa de macaúba não é consumido como alimento devido à elevada acidez que apresenta principalmente quando a extração do óleo é realizada após um período de estocagem ou após a secagem do fruto para facilitar a remoção mecânica e automatizada da polpa (TAPETI *et al.*, 2010). Óleos vegetais com elevada acidez apresentam dificuldades na transesterificação convencional, sendo necessário o tratamento prévio da matéria-prima ou a conversão dos ésteres mediante duas etapas em série, esterificação e transesterificação (BERRIOS *et al.*, 2010).

Tabela 1.1. Distribuição do óleo nos frutos da palmeira macaúba.

Referência	Tipo de dado	Quantidade de óleo (% mássico)		
		Fruto (b.u.)	Polpa (b.s.)	Amêndoa (b.s.)
Andrade <i>et al.</i> (2006b)	Valores	20,0 - 25,0	65,0 - 70,0	55,0 - 60,0
	Média	22,5	67,5	57,5
Rodrigues (2007)	Valores	n.r.	n.r.	n.r.
	Média	15,7	46,1	51,6
Farias (2010)	Valores	9,3 - 18,5	46,5 - 52,5	47,0 - 60,0
	Média	14,9	48,6	54,8
Conceição <i>et al.</i> (2012)	Valores	19,0 - 26,0	68,0 - 78,0	43,0 - 54,0
	Média	22,3	72,3	48,8
VALORES GLOBAIS	Valores	<b>9,3 - 26,0</b>	<b>46,1 - 78,0</b>	<b>43,0 - 60,0</b>
	Média	18,9	58,6	53,2

b.u. = valores em base úmida; b.s. = valores em base seca; n.r. = não reportado

Farias (2010) estudou o aumento da acidez do óleo da polpa de macaúba durante o armazenamento da fruta observando que após 1 semana a acidez era 2% (valor máximo para óleos brutos) e após 1 mês

alcançava 20% de acidez. No mesmo trabalho foi estudado o comportamento microbiano nos frutos de macaúba e foi concluído que após a colheita dos cocos há microrganismos que penetram até a polpa através do pedúnculo ou de pequenas fissuras na casca e devido à elevada atividade de água na polpa é favorecida uma elevada atividade enzimática que provocará a hidrólise dos glicerídeos. Tapeti *et al.* (2010) sugeriram a presença de lipases endógenas da macaúba como responsáveis pelo aumento da acidez durante a secagem forçada a 333 K dos frutos inteiros. A umidade foi reduzida de 39% para 13% em 48 horas, enquanto que a acidez já alcançava o valor de 5% nas primeiras 12 horas para posteriormente atingir 30% de acidez após 48 horas de secagem.

Figura 1.2. Corte transversal do fruto da palma macaúba. 1 = epicarpo (casca), 2 = mesocarpo (polpa), 3 = endocarpo, 4 = albúmen (amêndoa).



(FARIAS, 2010)

### 1.3. PRODUÇÃO DE ÉSTERES E BIODIESEL

O Biodiesel é definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, ele é um biocombustível que pode ser produzido de fontes completamente renováveis (ASTM, 2012). Desde o início de século XXI, a produção de biodiesel tem ganhado maior atenção no mundo todo devido às preocupações ambientais com a queima de combustíveis fósseis e ao aumento de interesse por novas alternativas de fontes de energia renováveis como os óleos vegetais. Com relação ao diesel de petróleo o biodiesel é melhor em termos do conteúdo de enxofre e compostos aromáticos, ponto de fulgor e biodegradabilidade (BALAT e BALAT, 2010).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, através da resolução nº 14/2012, definiu o biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, com teor de éster mínimo de 96,5% em massa. Para alcançar este teor mínimo, a regulação somente considera aos ésteres formados a partir de ácidos graxos com cadeias carbônicas desde 14 até 24 carbonos, ou seja, desde o ácido tetradecanóico ou ácido mirístico (C14:0) até o ácido tetracosanóico ou ácido lignocérico (C24:0) (ANP, 2012).

#### 1.3.1. Métodos de produção

Os óleos e gorduras são compostos naturalmente por triacilglicerídeos (TAG) que são moléculas constituídas por três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol. Estes TAG podem ser convertidos em ésteres monoalquílicos (biodiesel) mediante a reação de transesterificação na presença de um álcool de cadeia curta. A equação geral da transesterificação é apresentada na Figura 1.3 e é descrita como a reação reversível entre 1 mol de TAG com 3 mols de álcool na presença de um catalisador para formar 3 mols de ésteres de ácidos graxos e 1 mol de glicerol. Especificamente a transesterificação consiste de uma série de reações consecutivas e reversíveis conforme apresentado na Figura 1.4. Para evitar as reações reversíveis e favorecer a formação de ésteres é preciso usar uma razão molar de TAG para álcool superior à ditada pela estequiometria, ou seja, superior a 1:3 (PINNARAT e SAVAGE, 2008).

Figura 1.3. Equação geral da transesterificação de triacilglicerídeos com álcool (R1, R2, R3 e R' representam aos grupos alquila).

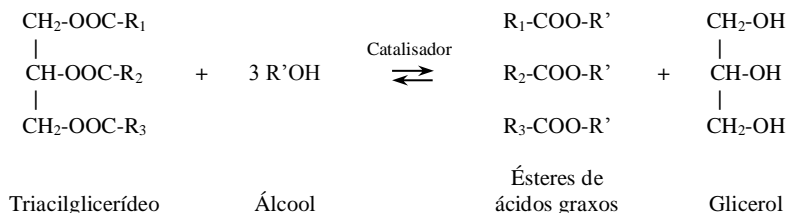
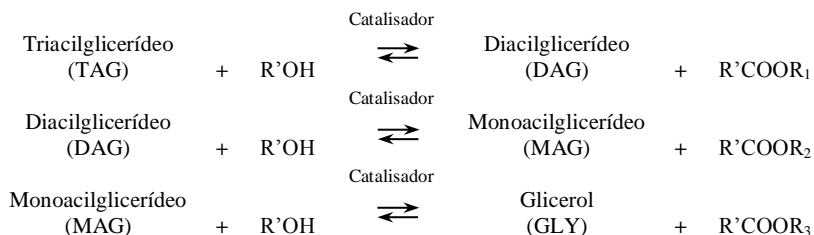


Figura 1.4. Reações consecutivas e reversíveis da transesterificação (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R' representam aos grupos alquila).

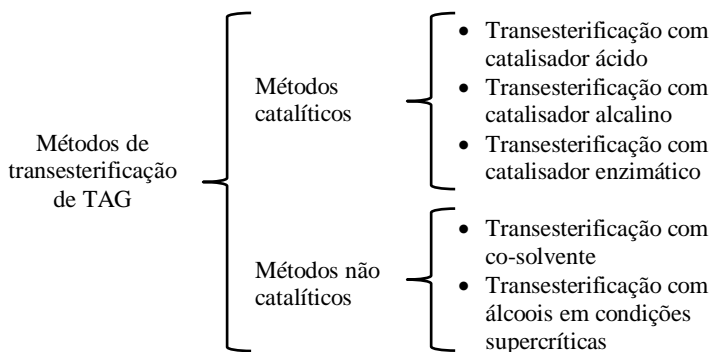


Existem diversos métodos usados para a transesterificação dos TAG a biodiesel que podem ser separados em dois grupos dependendo de como é ativada a reação, com e sem uso de catalisadores, conforme apresentado na Figura 1.5. Assim, nos métodos catalíticos as reações de transesterificação acontecem na presença de catalisadores químicos, como os ácidos ou os álcalis, mas também quando são usados catalisadores bioquímicos como as enzimas. Nos métodos não catalíticos as reações de transesterificação acontecem devido ao uso de um co-solvente junto ao álcool (processo BIOX) ou atingindo as condições de pressão e temperatura onde o álcool encontra-se em estado supercrítico (método supercrítico) (BALAT e BALAT, 2010).

Na produção industrial de biodiesel, o principal método utilizado para a obtenção dos ésteres de ácidos graxos é a transesterificação por catálise alcalina de óleo vegetal na presença de álcool de cadeia curta, obtendo-se ainda o glicerol como subproduto (VASUDEVAN e BRIGGS, 2008). Porém, a presença de ácidos graxos livres (FFA - *free fatty acids*) ou água no óleo vegetal interferem na reação de transesterificação mediante este método e a produção dos ésteres

alquílicos é afetada (DEMIRBAS, 2005; FELIZARDO *et al.*, 2006; BAUTISTA *et al.*, 2009; BERRIOS *et al.*, 2010).

Figura 1.5. Métodos da transesterificação de triacilglicerídeos em função da ativação da reação.



### 1.3.2. Método supercrítico

A transesterificação não catalítica de óleos vegetais com álcoois em condições supercríticas tem recebido crescente interesse como um método alternativo para produzir biodiesel devido às diversas vantagens que apresenta em relação a outros métodos. Algumas destas vantagens são citadas a seguir (RATHORE e MADRAS, 2007; PINNARAT e SAVAGE, 2008; VIEITEZ *et al.*, 2008; WEN *et al.*, 2009; DEMIRBAS, 2009a; MARULANDA *et al.*, 2010; VIEITEZ *et al.*, 2012):

- Os produtos e subprodutos obtidos com este processo apresentam menos impurezas em relação aos outros métodos, portanto sua qualidade é superior;
- A ausência de catalisador evita as despesas com a compra e com as etapas de separação e recuperação do catalisador após a reação de transesterificação;
- Elevados rendimentos de conversão em ésteres são alcançados em curtos períodos de tempo;
- A elevada acidez do óleo (presença de FFA) ou presença de impurezas como a água não afetam a produção dos ésteres alquílicos, podendo usar-se vários tipos de óleos vegetais não refinados e ainda óleos usados e gorduras animais;

Apesar do progresso recente alguns aspectos do processo de transesterificação não catalisada com álcoois em condições supercríticas ainda permanecem desconhecidos, como os mecanismos, as rotas ou os detalhes da cinética de reação. A cinética global da transesterificação de TAG com álcoois em condições supercríticas e a descrição dos mecanismos de reação que podem ocorrer durante a exposição da mistura às condições do processo (elevada pressão e temperatura) são complexas. Durante esta reação a constante dielétrica do álcool diminui enquanto o estado supercrítico vai sendo atingido, isto ocasiona que a solubilidade mútua entre o óleo e o álcool aumente gerando uma única fase para o sistema, portanto as interações de transferência de calor e massa são favorecidas (WEN *et al.*, 2009).

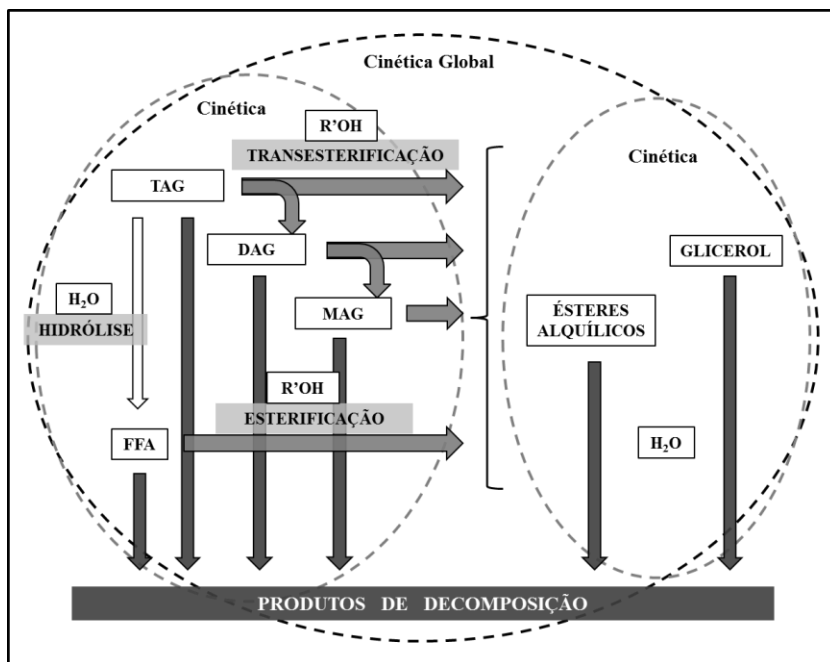
Existem aproximações propostas na literatura para tentar explicar estas reações, mas ainda não há suficiente informação sobre as propriedades da mistura e as conclusões estão inevitavelmente condicionadas a essas aproximações. A Figura 1.6 apresenta um esquema geral e simplificado dos mecanismos de reação que podem ocorrer ao expor-se um óleo a um álcool em condições supercríticas (VIEITEZ, 2010a). O estudo do comportamento da mistura reacional nas condições do processo é extremamente importante para o apropriado desenvolvimento de modelos da reação, assim como para reduzir a quantidade do excesso de álcool utilizado cujas finalidades são garantir uma fase homogênea durante a reação e evitar as reações reversas. O excesso de álcool usado nas razões molares óleo:álcool reportadas na literatura elevam os custos de produção de biodiesel com o método supercrítico (ANITESCU e BRUNO, 2012).

O metanol é usado na produção de biodiesel pelo método supercrítico devido a seu preço acessível e suas propriedades físico-químicas, como menor cadeia carbônica e polaridade, que favorecem as reações de transesterificação para produção de ésteres alquílicos. No entanto, o etanol é usado principalmente por ser um derivado de produtos agrícolas e, portanto ser um material renovável, assim como também porque sua produção é menos agressiva ao meio ambiente (BALAT e BALAT, 2010).

A competitividade econômica do biodiesel produzido pelo método supercrítico pode ser alcançada mediante a otimização das condições de reação e o uso de matérias-primas mais baratas, como os óleos de descarte, os óleos não refinados ou o etanol retificado (5,5% de água em massa) (VIEITEZ *et al.*, 2010). Os dados das propriedades críticas do metanol, do etanol e da água estão apresentados na Tabela 1.2 (WEN *et al.*, 2009).



Figura 1.6. Esquema dos vários processos que podem ocorrer ao expor-se um óleo a um álcool em condições supercríticas.



Adaptado de Vieitez (2010a)

Tabela 1.2. Propriedades críticas do metanol, etanol e água.

Solvente	Massa molar (g/mol)	Temperatura crítica (K)	Pressão crítica (MPa)	Densidade crítica (kg/m <sup>3</sup> )
Metanol	32,04	512,6	8,09	272
Etanol	46,07	513,9	6,14	276
Água	18,02	647,3	22,12	348

#### 1.4. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E ANÁLISE ECONÔMICA

Apesar das diferenças esperadas entre a simulação computacional de um processo de engenharia e seu desempenho efetivo no mundo real, os programas computacionais de simulação de processos são comumente usados para fornecer informações sobre a operação de processos industriais. Isto é devido aos simuladores possuírem vastas bases de dados de componentes, módulos termodinâmicos abrangentes e métodos computacionais avançados. A simulação computacional do processo de produção de biodiesel pelo método supercrítico tem sido utilizada em anos recentes para estudar diversos aspectos deste processo em escala industrial, como o potencial impacto ambiental (KIWJAROUN *et al.*, 2009; MORAIS *et al.*, 2010; MARULANDA, 2012), o consumo de energia (GLISIC e SKALA, 2009) e os custos de manufatura (KASTEREN e NISWORO, 2007; MARCHETTI e ERRAZU, 2008; WEST *et al.*, 2008; DESHPANDE *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2011).

Os processos de engenharia estão em constante desenvolvimento e novos projetos industriais são intensamente avaliados previamente à sua execução, a análise econômica é importante nesta etapa. Planos de negócios para tomada de decisões podem ser elaborados a partir dos dados obtidos ao estimar o custo de manufatura (COM - *cost of manufacturing*) de um produto em análise (AACE-International, 2012). Segundo Turton *et al.* (2003), o COM dos produtos obtidos por processos químicos pode ser definido como a soma ponderada de 5 fatores (Equação 1.1): o custo fixo de investimento (FCI - *fixed cost of investment*), o custo da mão de obra (COL - *cost of operating labor*), o custo das matérias-primas (CRM - *cost of raw material*), o custo do tratamento de resíduos (CWT - *cost of waste treatment*) e o custo das utilidades (CUT - *cost of utilities*).

$$COM = 0,304 \cdot FCI + 2,73 \cdot COL + 1,23 \cdot (CRM + CWT + CUT) \quad (1.1)$$

Na Tabela 1.3 estão apresentados e comparados alguns trabalhos da literatura que avaliaram o processo de produção de biodiesel usando a simulação computacional como ferramenta para projetar e estimar o COM do biodiesel em escala industrial. Observa-se que o valor do COM diminui em função do aumento da capacidade da planta industrial (produção anual), relacionado com o FCI, e do uso de matérias-primas mais baratas (óleo usado), relacionado com o CRM.

Tabela 1.3. Estudos que avaliaram os custos de manufatura (COM) do biodiesel produzido pelo método supercrítico mediante a simulação computacional do processo em escala industrial.

Referência	Matérias-primas	Simulador	Produção anual (m <sup>3</sup> )	COM (US\$ L <sup>-1</sup> )
Kasteren e Nisworo (2007)	Óleo usado / metanol	Aspen Plus®	148810 (125000t)	0,17
			95238 (80000t)	0,24
			9524 (8000t)	0,52
Marchetti e Errazu (2008)	Óleo usado / metanol	SuperPro Designer®	41641 (36036t)	0,85
West <i>et al.</i> (2008)	Óleo usado / metanol	Aspen Hysys®	9244 (8000t)	0,50
Deshpande <i>et al.</i> (2010)	Óleo de soja / metanol	ChemCad®	18927 (16000t)	0,88
			3180 (2700t)	1,08
Lee <i>et al.</i> (2011)	Óleo de canola usado / metanol	Aspen Hysys®	45951 (40000t)	0,63

A Agência de Energia Internacional (IEA - *International Energy Agency*) indica que atualmente na produção de biocombustíveis pelo método convencional o principal fator na análise de custos é o CRM, o qual é responsável por 45-70% do COM, no entanto para os biocombustíveis produzidos por métodos mais avançados o principal fator é o FCI (35-50% do COM) seguido pelo CRM (25-40% do COM) (IEA, 2011). Também há trabalhos publicados na literatura (HASS *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2011; KASTEREN e NISWORO, 2007), que estudaram processos industriais para a produção de biodiesel mediante o uso de simulações computacionais e, entre suas conclusões, foi apontado que no processo de transesterificação convencional por catálise alcalina usando óleo de soja o CRM foi responsável por mais de 80% do COM e que no caso do processo de transesterificação com álcoois em condições

supercríticas usando óleos vegetais de descarte ou usado, o CRM foi responsável por 67-77% do COM.

#### **1.4.1. SuperPro Designer®**

Uma licença acadêmica completa do *software* SuperPro Designer® versão 8.5 (Intelligen, Inc., EUA) foi adquirida para a realização desta etapa do trabalho. O SuperPro Designer possui uma extensa variedade de procedimentos que são definidos como uma sequência de ações representando as transformações físico-químicas que, assumidamente, acontecem em um determinado equipamento ou operação unitária. Com estes procedimentos podem ser projetados e programados diversos processos de engenharia com operação em modo batelada, semicontínuo ou contínuo.

O SuperPro Designer também oferece vários tipos de recursos que são utilizados na execução de processos de engenharia. O catálogo inclui os recursos consumíveis que acrescentam custos às despesas de operação do processo (matérias-primas, agentes de transferência de calor, energia elétrica, etc.) e os recursos que são simplesmente usados (equipamentos principais ou secundários, unidades de armazenamento do material, unidades de trabalho, etc.). Estes recursos podem ser editados segundo as propriedades e características do processo a ser programado no simulador.

O programa possui uma extensa base de dados de compostos puros que inclui as propriedades físicas constantes (massa molar, propriedades críticas, etc.), as propriedades físicas dependentes da temperatura (densidade, pressão de vapor, capacidade calorífica, etc.), as propriedades econômicas (preço de compra, preço de venda, preço de tratamento ou descarte) e algumas outras propriedades (difusividade, biodegradabilidade, periculosidade, etc.). Também possui uma base de dados de misturas de compostos e é possível fazer novos registros de componentes puros ou de misturas.

Uma vez que o processo em estudo foi programado, os resultados obtidos podem ser consultados através de diversos tipos de relatórios. Assim, podem ser gerados relatórios de fluxos de materiais, de avaliação econômica, de fluxo de caixa, de custos detalhados, de equipamentos, de análise de rendimento, etc.

As características mencionadas do SuperPro Designer permitiram a simulação e estimativa de COM do processo de produção de ésteres com a reação do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.

## 1.5. CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE

Apesar da existência de estudos que comprovaram a viabilidade técnica da produção de biodiesel pelo método supercrítico e apontaram as diversas vantagens sobre os métodos convencionais, ainda há poucos estudos de viabilidade econômica deste processo que permitam estimular a inversão em larga escala, o que é comprovado pela ausência de plantas industriais com esta tecnologia no Brasil.

As culturas de macaúba necessitam ser cuidadosamente planejadas, mas uma vez bem estabelecidas poderão oferecer oportunidades para os pequenos agricultores e produtores rurais de óleo, pois sua produção de óleo por hectare é a segunda maior entre as culturas oleaginosas, depois apenas da palma. O perfil de ácidos graxos deste óleo permite sua utilização na produção de biodiesel, mas a elevada acidez apresentada é uma dificuldade técnica que vem sendo estudada. No entanto, o potencial do óleo da polpa de macaúba, especialmente como uma matéria-prima alternativa para a produção de biodiesel, tem sido percebida e importantes avanços e pesquisas vêm sendo realizados com este propósito mostrando as vantagens sociais, ambientais e econômicas desta matéria-prima.

Foram encontrados diversos trabalhos a respeito da produção de ésteres pela reação de óleos vegetais com álcoois em condições supercríticas. Alguns modelos cinéticos foram propostos, mas as simplificações assumidas pelos autores levam a modelos diferentes, que não podem ser comparados diretamente. Não foram encontrados trabalhos que estudem a cinética de produção de ésteres em modo contínuo usando o óleo da polpa de macaúba como matéria-prima.

Na pesquisa por estudos que tenham abordado a viabilidade econômica do processo de produção de biodiesel usando matérias-primas relativamente baratas para apresentar alternativas aos materiais convencionais ou para aproveitar materiais de rejeito, não foram encontrados trabalhos que visassem à substituição das matrizes vegetais existentes por outras com elevado potencial para a produção de biodiesel. Assim, a pesquisa apresentada nesta tese tem o propósito de avaliar esta possibilidade.

## 1.6. OBJETIVOS

### 1.6.1. Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho foi o estudo do processo de produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos a partir da reação em modo contínuo do óleo vegetal obtido da polpa do fruto da palma macaúba (*Acrocomia aculeata*) com álcoois em condições supercríticas. Este estudo inclui a proposta de um modelo matemático da cinética de reação, o cálculo dos parâmetros cinéticos e a simulação computacional do processo em escala industrial para a estimativa dos custos de manufatura.

### 1.6.2. Objetivos específicos

Com base no objetivo geral da tese, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Caracterizar físico-quimicamente e comparar diversas amostras do óleo da polpa do fruto da palma macaúba, incluindo o óleo obtido da amêndoa do fruto;
- Caracterizar o óleo da polpa de macaúba em função do seu potencial para a produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos, determinar quantitativamente os principais compostos esterificáveis e o potencial de produção ésteres;
- Produzir os ésteres a partir da reação em modo contínuo do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas avaliando as variáveis: temperatura de reação, pressão de reação, razão mássica óleo:álcool, vazão de entrada da mistura reacional ao reator;
- Quantificar os ésteres produzidos e os principais compostos esterificáveis não reagidos nos produtos das reações;
- Estudar o comportamento cinético dos ésteres nas reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas e apresentar um modelo matemático para a cinética de reação;
- Implementar uma rotina para a solução do modelo matemático proposto e avaliar as curvas cinéticas obtidas com o modelo em função do ajuste dos dados experimentais e da consistência dos parâmetros cinéticos com as variáveis de reação;

- Avaliar os efeitos das variáveis de reação sobre o rendimento dos produtos e definir os valores das condições de reação que favorecem a produção de ésteres;
- Realizar a simulação computacional em escala industrial do processo de produção de ésteres a partir da reação do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas;
- Avaliar os parâmetros econômicos do processo de produção de ésteres a partir da reação do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas e estimar os custos de manufatura.





## **CAPÍTULO 2.**

### **CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE MACAÚBA**

---



## 2.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentadas a caracterização físico-química do óleo da polpa de macaúba e a determinação do seu potencial para a produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos. As amostras do óleo obtido da polpa e da amêndoa dos frutos da palma macaúba estão identificadas no Item 2.2. As metodologias para análise e caracterização do óleo de macaúba estão devidamente apresentadas no Item 2.3. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no Item 2.4.

A maioria das análises descritas foram realizadas no *Laboratorio de Grasas y Aceites* da *Facultad de Química* da *Universidad de la Republica* (UdelaR) em Montevideú, Uruguai. O método para a determinação do potencial de produção de ésteres, apresentado no Item 2.3.7, foi especialmente desenvolvida para este trabalho.

## 2.2. ÓLEO DE MACAÚBA

O óleo de macaúba é obtido principalmente da polpa do fruto, mas também pode ser extraído da amêndoa. A quantidade total de óleo no fruto varia entre 9 a 26 gramas de óleo por cada 100 gramas do fruto, desse total entre 80 e 85% são extraídos da polpa (ANDRADE *et al.*, 2006b; RODRIGUES, 2007; FARIAS, 2010; CONCEIÇÃO *et al.*, 2012).

As amostras de óleo de macaúba foram adquiridas de cooperativas de beneficiamento dos frutos da palma de macaúba administradas por pequenos produtores da zona rural de Montes Claros no estado de Minas Gerais. A colheita dos frutos é realizada de maneira extrativista e o período da safra é compreendido entre os meses de outubro até março. Os frutos são armazenados em galpões, conforme apresentado na Figura 2.1, até sua venda em sacas ou beneficiamento.

A colheita dos frutos não é planejada e aqueles que foram colhidos nos primeiros meses da safra serão os últimos a ser processados. A preparação prévia a extração do óleo consiste na quebra do epicarpo (casca), o despoldado, a quebra do endocarpo e a separação do albúmen (amêndoa). A casca é descartada, o endocarpo é armazenado para produção de carvão vegetal, a polpa e a amêndoa são empregadas separadamente para extração do óleo e as tortas exauridas são vendidas para a produção de ração animal.

Figura 2.1. Armazenamento dos frutos de macaúba pelos produtores rurais.



Os óleos adquiridos não eram refinados e sua extração foi realizada por prensagem simples. Foi observado que os óleos da polpa de macaúba apresentavam impurezas sólidas. As amostras foram filtradas utilizando funil de Büchner, matraz Kitasato e bomba de vácuo para acelerar o processo. A Figura 2.2 apresenta as imagens da filtragem dos óleos e os resíduos obtidos. Os resíduos da filtragem corresponderiam a restos da polpa do fruto. Na filtragem do óleo da amêndoa não foram obtidos estes resíduos.

A identificação das amostras foi feita pelo tipo de óleo, segundo a denominação dos produtores, e pelos lotes de compra e período da safra dos frutos conforme apresentado na Tabela 2.1. Assim, as amostras Polpa 1 e Polpa 2 correspondem a dois lotes de extração diferentes dentro da mesma safra, o mesmo acontece para a diferença entre as amostras Polpa 3 e Polpa 4. Na Tabela 2.1 também foi indicado o tipo de tratamento aplicado nos óleos de macaúba, sendo eles armazenados em local escuro dentro de embalagens de polipropileno até o momento da sua utilização. O degomado dos óleos identificados como Polpa 4 e Amêndoa 1 foi realizado pelos provedores.

Figura 2.2. Filtragem do óleo da polpa de macaúba e resíduos obtidos.

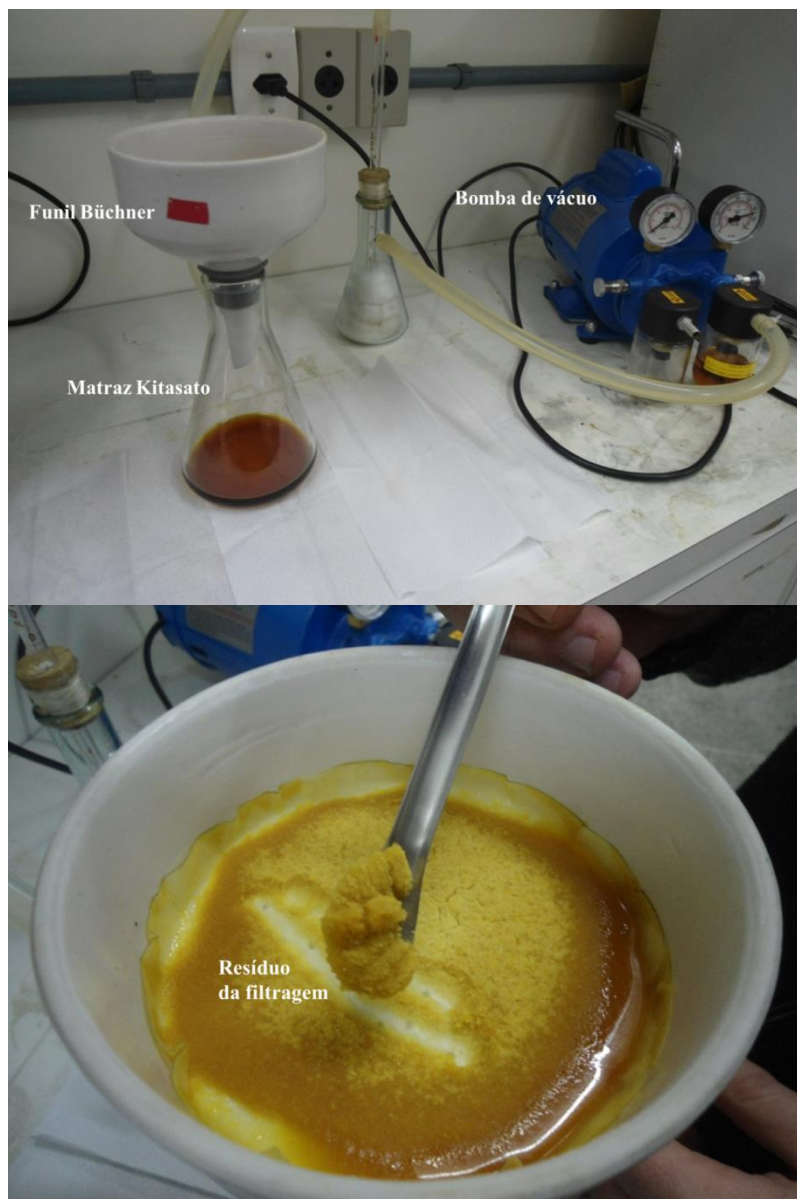


Tabela 2.1. Identificação dos óleos não refinados de macaúba.

Identificação do óleo	Denominação do produtor rural	Safra dos frutos	Tratamento
Polpa 1	Óleo da polpa	2010/2011	Filtrado
Polpa 2	Óleo da polpa	2010/2011	Filtrado
Polpa 3	Óleo da polpa	2011/2012	Filtrado
Polpa 4	Óleo da polpa	2011/2012	Degomado e Filtrado
Amêndoa 1	Óleo da amêndoa	2011/2012	Degomado e Filtrado

O óleo identificado como Polpa 1 foi o utilizado nos experimentos de produção de ésteres pelo método supercrítico. Os demais óleos foram estudados para verificar as características e alterações que o óleo da polpa de macaúba apresentaria por ser um óleo produzido artesanalmente.

## 2.3. METODOLOGIAS

### 2.3.1. Identificação de grupos químicos

A determinação qualitativa dos grupos químicos presentes nos óleos de macaúba foi realizada mediante análise de cromatografia em camada delgada (TLC – *Thin Layer Chromatography*).

As amostras foram preparadas diluindo 30 mg de óleo em 1 mL de hexano. A solução de eluição foi preparada usando hexano, éter etílico e ácido acético (proporção volumétrica 80:20:1), todos os solventes foram de grau analítico. As soluções das amostras e os padrões foram semeados (1 µL) em placa cromatográfica coberta de sílica Polygram Sil G (0,25 mm sílica gel). Posteriormente, a placa foi colocada em contato com a solução de eluição dentro da câmara de desenvolvimento. A placa foi retirada quando a fase móvel avançou até 1 cm antes da borda superior. Após a evaporação dos solventes, a revelação das bandas dos compostos foi realizada na presença de vapores de iodo.

### 2.3.2. Composição em ácidos graxos

A determinação do perfil de ácidos graxos das amostras de óleo de macaúba foi realizada mediante cromatografia gasosa (GC – *Gas Chromatography*) usando o método AOCS Ce 2-66 como referência.

Primeiramente, os ácidos graxos das amostras de óleo foram convertidos em seus respectivos ésteres alquílicos por metilação a quente. Na preparação dos ésteres metílicos foram diluídos entre 40 a 90 g de óleo em 1,5 mL de solução metanólica de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 N. A mistura foi aquecida em banho térmico a 373 K por 10 min. Depois de 2 min de resfriamento, foram adicionados 2 mL de solução metanólica de trifluoreto de boro (BF<sub>3</sub>) 14% e a mistura foi aquecida novamente a 373 K por 5 min. Nos aquecimentos, os tubos foram devidamente vedados para evitar perdas por vaporização. Após esfriar por 2 min foram adicionados 2 mL de hexano e a mistura foi agitada em vortex por 30 s. Então, 5 mL de solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) foram adicionados e misturados com agitação em vortex por 30 s. Finalmente, após decantação e separação das fases, sulfato de sódio anidro foi adicionado e a mistura foi centrifugada. A fase superior, que contém os ésteres metílicos, foi reservada para posterior análise no cromatógrafo.

A análise cromatográfica foi realizada em equipamento Shimadzu GC-14B, provido com detector de ionização de chama (FID – *Flame Ionization Detector*) e coluna capilar SGE BPX70 (25 m x 0,5 mm x 0,25 µm). O programa de temperaturas foi iniciado a 433 K, seguido de aquecimento numa taxa de 4 K min<sup>-1</sup> até 503 K e finalmente mantendo essa temperatura durante 10 min. O gás de arraste foi nitrogênio com uma pressão de coluna de 40 kPa e taxa de *split* de 1:80.

### 2.3.3. Índice de peróxido

O valor do índice de peróxido (PV – *Peroxide Value*) indica o estado de oxidação dos óleos e gorduras. O PV é expresso em miliequivalentes peróxido (oxigênio ativo) por quilograma de material graxo (óleo).

O método AOCS Cd 8-53 foi usado como referência. Foram diluídos 5 g de óleo em 30 mL de uma solução de ácido acético e clorofórmio (proporção volumétrica 3:2). Adicionaram-se 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio (KI) e depois de transcorridos 60 segundos foram acrescentados 30 mL de água destilada para interromper

a reação. A titulação foi realizada com solução de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,1 N. Solução de amido foi usada com indicador da titulação (2 mL). Foi realizada também a titulação de solução branco, cujo gasto de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  não deve ser superior a 0,1 mL. A Equação 2.1 foi usada para calcular o PV.

$$PV = \frac{1000 \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot (V_{\text{gasto-a}} - V_{\text{gasto-b}})}{m_{\text{amos}}} \quad (2.1)$$

Sendo que,  $V_{\text{gasto-a}}$  é o volume gasto de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  com a amostra avaliada, em mL;  $V_{\text{gasto-b}}$  é o volume gasto de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  com a solução branco, em mL;  $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  é a concentração molar do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , em  $\text{mmol mL}^{-1}$ ;  $m_{\text{amos}}$  é a massa da amostra, em g.

#### 2.3.4. Teor de água

O teor de água (umidade) nas amostras de óleo de macaúba foi determinado utilizando o método oficial da AOAC 984.20, com reagentes e equipamento adequados para titulação de Karl Fisher (Equipamento Mettler Toledo modelo DL 50 Graphix).

#### 2.3.5. Índice de acidez

A acidez é uma medida da extensão da hidrólise do material graxo avaliado, no qual são produzidos ácidos graxos livres (FFA – *Free Fatty Acids*). O índice de acidez (AV – *Acid Value*) é definido como a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar os FFA presentes em 1 g de gordura. A acidez (A%) é uma expressão convencional do percentual de FFA, expressa segundo a natureza da gordura (ácido láurico, ácido palmítico ou ácido oleico).

O método AOCS Cd 3d-63 foi usado como referência. As amostras foram preparadas diluindo 2,5 g de óleo em 150 mL de uma solução de etanol e éter etílico (proporção volumétrica 1:1), que foi previamente neutralizada com solução etanólica de KOH 0,1 N. Após adicionar algumas gotas de indicador fenolftaleína procedeu-se a titular com solução corrigida de KOH 0,1 N. A titulação termina quando a solução fica cor de rosa por 10 segundos aproximadamente. As



determinações foram realizadas em duplicata. Os cálculos foram feitos usando as Equações 2.2 e 2.3.

$$AV = \frac{M_{KOH} \cdot C_{KOH} \cdot V_{gasto-KOH}}{m_{amos}} \quad (2.2)$$

$$A\% = \frac{C_{KOH} \cdot V_{gasto-KOH} \cdot M_{FFA}}{10 \cdot m_{amos}} \quad (2.3)$$

Sendo que,  $M_{KOH}$  é a massa molar do KOH (56,1 mg mmol<sup>-1</sup>);  $C_{KOH}$  é a concentração molar da solução corrigida de KOH (0,106 mmol mL<sup>-1</sup>);  $V_{gasto-KOH}$  é o volume gasto da solução de KOH, em mL;  $m_{amos}$  é a massa da amostra, em g;  $M_{FFA}$  é a massa molar do ácido graxo correspondente (ácido oleico,  $M = 282$  mg mmol<sup>-1</sup>).

### 2.3.6. Determinação quantitativa de triacilglicerídeos, diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos

Os percentuais mássicos de triacilglicerídeos (TAG), diacilglicerídeos (DAG) e monoacilglicerídeos (MAG) foram determinados seguindo a norma europeia para biodiesel UNE-EN 14105/2003. As amostras foram previamente tratadas com MSFTA/piridina para converter os glicerídeos parciais e o glicerol nos seus derivados sililados. A quantificação é feita utilizando curvas de calibração com soluções padrão de monooleína, dioleína e trioleína.

A análise cromatográfica foi realizada em equipamento Shimadzu GC-14B, provido com FID e coluna Optima-1 TG (Machery-Naguel, 10 m x 0,32 mm x 0,1 µm). O gás de arraste foi nitrogênio com pressão de coluna de 70 kPa. O programa de temperatura começou a 323 K durante 1 min, seguido de aquecimentos com taxas de 15 K min<sup>-1</sup> até 453 K, 7 K min<sup>-1</sup> até 503 K e 10 K min<sup>-1</sup> até 643 K, mantendo essa temperatura por 5 min. A temperatura do detector foi 653 K e o volume de amostra injetado igual a 1 µL.

### 2.3.7. Determinação do potencial de produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (convertibilidade)

O potencial de produção de ésteres dos óleos de macaúba, chamado de convertibilidade, foi determinado utilizando um método analítico para calcular o máximo rendimento de ésteres que pode ser obtido a partir da conversão completa dos ácidos graxos do óleo, estejam eles livres ou formando um glicerídeo.

A preparação dos ésteres metílicos foi similar à apresentada na determinação da composição em ácidos graxos (Item 2.3.2), com a diferença que a adição dos 2 mL de hexano após o tratamento térmico foi substituída pela adição de 2 mL de solução padrão de heptadecanoato de metila com concentração conhecida ( $5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) para poder relacionar as áreas cromatográficas com a concentração mássica.

A análise em GC foi a mesma descrita no Item 2.3.2. A quantificação dos ésteres foi determinada em função da concentração relativa ao padrão interno, heptadecanoato de metila, adicionado na preparação das amostras. Assim, os resultados foram expressos em percentual mássico da amostra de óleo.

Amostras de óleo refinado comercial de soja e de girassol, cuja convertibilidade deve ficar próxima a 100%, foram também avaliadas para comparação e validação. Finalmente, as amostras foram avaliadas por TLC (descrição no Item 2.3.1) para confirmar a completa conversão dos ácidos graxos em ésteres.

### 2.3.8. Análise de triacilglicerídeos

Os óleos de macaúba foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) usando uma técnica específica para avaliar os tipos de TAG presentes nos óleos. Nesta técnica, os TAG são identificados por comparação do número de carbono equivalente (ECN) do possível TAG com o respectivo padrão. O objetivo desta análise não foi identificar o tipo de TAG dos óleos de macaúba e sim verificar a presença de TAG formados com ácidos graxos de cadeia curta, que são característicos dos óleos de amêndoas, para identificar possíveis misturas entre os dois óleos.

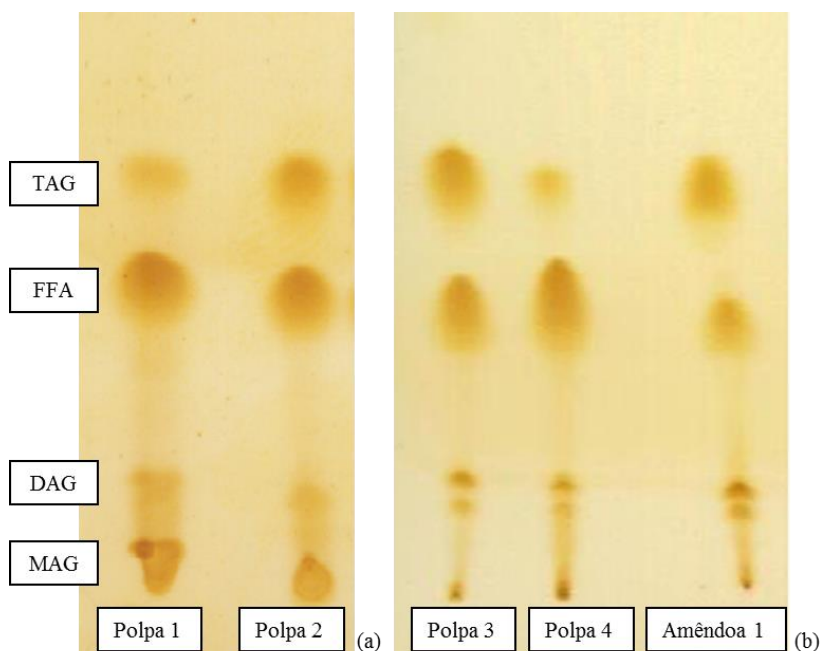
As amostras foram preparadas diluindo 15 g de óleo em 3 mL de acetona. A análise cromatográfica foi realizada usando a coluna cromatográfica C18, temperatura do detector (*light scattering*) de 353 K e vazão de  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . O programa de solventes foi o seguinte: de 0 a 60 min mistura acetona/acetonitrila em porcentagem volumétrica 50:50,

de 60 a 85 min mistura acetona/acetonitrila/clorofórmio em porcentagem volumétrica 40:40:20, e de 85 a 120 min mistura acetona/acetonitrila em porcentagem volumétrica 50:5. Todos os solventes utilizados foram de grau analítico.

## 2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2.3 é mostrada a caracterização por TLC, como descrito no Item 2.3.1, das amostras de óleo apresentadas na Tabela 2.1. Entre os grupos químicos que foram identificados destaca-se a importante presença de FFA em todos os óleos analisados.

Figura 2.3. Grupos químicos analisados por TLC nos óleos de macaúba, (a) Polpa 1 e Polpa 2, (b) Polpa 3, Polpa 4 e Amêndoa 1.



(Identificação das amostras de óleo na Tabela 2.1)

TAG = triacilglicerídeos; FFA = ácidos graxos livres; DAG = diacilglicerídeos; MAG = monoacilglicerídeos

Na Tabela 2.2 é apresentada a composição em ácidos graxos dos óleos de macaúba da polpa e amêndoa, analisados seguindo a metodologia do Item 2.3.2. Observa-se que nos óleos da polpa o ácido graxo maioritário foi o ácido oleico (C18:1).

Tabela 2.2. Composição em ácidos graxos dos óleos de macaúba.

Ácido graxo	Polpa 1 [%]	Polpa 2 [%]	Polpa 3 [%]	Polpa 4 [%]	Amêndoa 1 [%]
caproico (C6:0)	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	0,2
caprílico (C8:0)	n.i.	n.i.	0,2	0,3	3,1
cáprico (C10:0)	n.i.	n.i.	0,2	0,1	2,4
láurico (C12:0)	0,7	<b>13,3</b>	1,7	1,0	<b>24,6</b>
mirístico (C14:0)	0,3	3,6	0,6	0,3	4,9
palmítico (C16:0)	22,2	16,1	15,6	12,0	8,4
palmitoleico (C16:1)	4,2	3,2	3,5	1,6	1,6
esteárico (C18:0)	1,9	2,2	1,6	2,3	2,6
oleico (C18:1)	<b>58,0</b>	<b>49,6</b>	<b>58,0</b>	<b>72,7</b>	<b>26,9</b>
linoleico (C18:2)	9,7	8,7	16,5	5,5	<b>24,8</b>
linolênico (C18:3)	0,6	0,4	1,2	0,5	0,2
araquídico (C20:0)	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3
Total	97,8	97,3	99,2	96,5	100,0

n.i. = não identificado

No caso do óleo da amêndoa, uma importante quantidade de ácido láurico (C12:0) foi observada, que junto aos outros ácidos graxos de cadeia curta representaram mais de 30% do total de ácidos graxos, isto é comum em óleos vegetais obtidos a partir de sementes. O óleo identificado como Polpa 2 também apresentou quantidades consideráveis de ácido láurico (13,3%) que não coincidem com as encontradas nos demais óleos da polpa de macaúba. Isto sugere que a amostra Polpa 2 foi uma mistura entre os óleos da polpa e da amêndoa de macaúba, causada provavelmente por descuido dos produtores na separação das partes do fruto antes da prensagem ou por mistura intencional visando incrementar o volume de produção do óleo. Contaminações deste tipo são indesejadas em matérias-primas destinadas à produção de biodiesel, pois é requerido alcançar um teor

mínimo de 96,5% em massa de ésteres formados a partir de ácidos graxos com cadeias carbônicas desde 14 até 24 carbonos (ANP, 2012). As misturas entre os óleos da polpa e da amêndoa também afetam economicamente aos produtores rurais, pois o óleo da amêndoa de macaúba possui maior valor que o da polpa.

Na Tabela 2.3 estão resumidos os resultados de PV, umidade, acidez, quantidades de MAG, DAG e TAG e a convertibilidade dos óleos de macaúba. Os valores do PV são indicadores do estado de oxidação inicial dos óleos. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA na resolução RDC nº 270/2005 estabeleceu que o valor máximo de PV em óleos não refinados é 15 meq de peróxido por quilograma de amostra (ANVISA, 2005). Todas as amostras de óleo de macaúba que foram avaliadas apresentaram valores inferiores ao máximo estabelecido.

Tabela 2.3. Caracterização físico-química dos óleos de macaúba.

	Polpa 1	Polpa 2	Polpa 3	Polpa 4	Amêndoa 1
PV [meq peróxido/kg]	4,4	n.r.	0,4	0,8	5,8
Umidade [%]	0,9	1,0	n.r.	n.r.	n.r.
Acidez (FFA) [%]	56,3	45,1	37,4	65,4	21,7
MAG [%]	3,4	1,9	1,0	3,4	0,8
DAG [%]	14,8	16,8	15,1	14,2	24,2
TAG [%]	17,4	31,7	45,9	16,5	52,3
Soma FFA, MAG, DAG, TAG [%] (Máx. teórico)	91,9	95,5	99,4	99,5	99,0
Convertibilidade [%] (Máx. experimental)	80,1	88,8	91,6	82,7	87,2

n.r. = não realizado

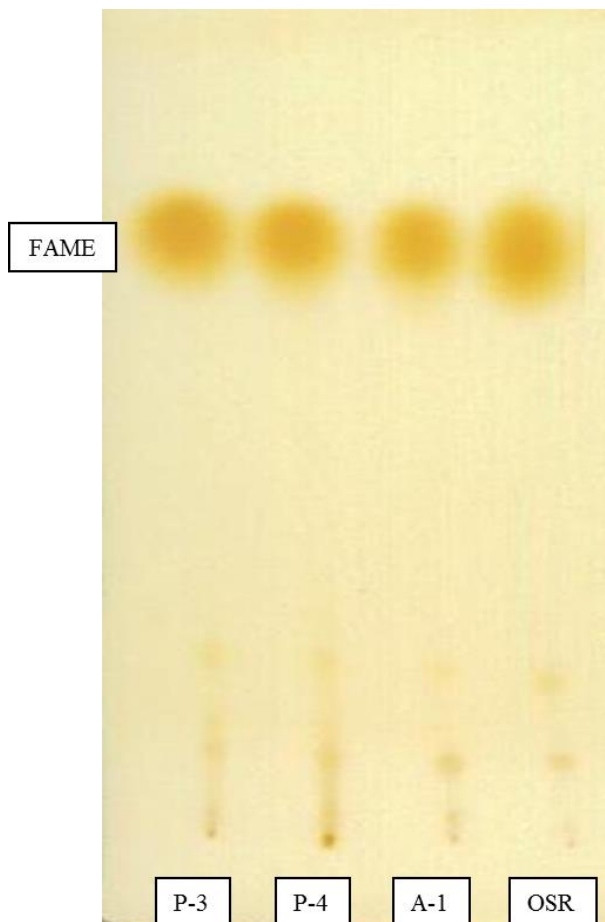
Os valores de TAG foram muito inferiores aos valores esperados para óleos brutos (95%), além da acidez, que representa a quantidade de FFA, apresentou valores muito elevados, especialmente nos óleos da polpa. Como os DAG, MAG e FFA são compostos obtidos da hidrólise de TAG (estado natural dos lipídeos na natureza), os resultados apresentados na Tabela 2.3 mostram o elevado grau de alteração das amostras de óleo de macaúba. Ao somar os compostos esterificáveis

(FAA, TAG, DAG e MAG), que é o valor teórico máximo de ésteres que poderiam ser obtidos, observa-se que as amostras de óleo teriam presença de impurezas não identificadas que poderiam afetar a produção dos ésteres.

A metodologia da análise de convertibilidade dos óleos de macaúba (Item 2.3.7), que é o valor experimental máximo de ésteres que podem ser obtidos, apresentou valores dispersos entre 80 e 90% da massa total do óleo. A metodologia foi validada com amostras de óleos refinados de girassol e de soja, que deveriam apresentar valores próximos a 100%, nestas amostras foram obtidos valores de 99,1% e 98,1%, respectivamente. Como a possibilidade de erros do método foi descartada, a diferença dos resultados do máximo de ésteres a obter (teórico e experimental) pode ser devida à heterogeneidade nas quantidades de compostos não convertíveis a ésteres nas amostras (impurezas). Na Figura 2.4 estão apresentados os resultados da análise de TLC realizada nas amostras de óleo de macaúba após a preparação dos ésteres alquílicos pela metilação a quente. Nesta figura somente foram identificados FAME. Nenhum dos grupos químicos que poderiam conter ácidos graxos sem esterificar foi identificado, tais como TAG, DAG, MAG e FFA. Estes resultados confirmam que os óleos não refinados do fruto de macaúba possuem compostos (não identificados nestas análises) que não podem ser convertidos em ésteres de ácidos graxos ou que afetam os mecanismos da produção de ésteres de ácidos graxos. Estes valores de convertibilidade representam o máximo teor de ésteres que podem ser alcançados com os óleos de macaúba por qualquer método de transesterificação ou esterificação.

Os cromatogramas obtidos na análise de TAG (Item 2.3.8) estão apresentados nas Figuras 2.5 a 2.9. Com estes resultados foi possível identificar os TAG formados com ácidos graxos de cadeia longa presentes no óleo da polpa de macaúba e os TAG formados com ácidos graxos de cadeia curta, característicos do óleo da amêndoa, os últimos são indesejados nas matérias-primas destinadas a produção de biodiesel. Os dois grupos de TAG foram identificados agrupando os picos dos cromatogramas segundo seus tempos de retenção. Nesta técnica os picos com menores tempos de retenção correspondem aos compostos com menor massa molecular.

Figura 2.4. Identificação de ésteres por TLC nos óleos de macaúba, Polpa 3 (P-3), Polpa 4 (P-4), Amêndoa 1 (A-1) e no óleo de soja refinado (OSR).



(Identificação das amostras de óleo na Tabela 2.1)

FAME = ésteres metílicos de ácidos graxos

Figura 2.5. Cromatograma da análise por HPLC do óleo Polpa 1.

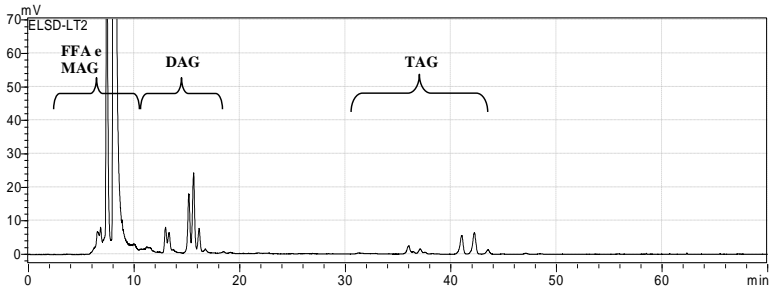


Figura 2.6. Cromatograma da análise por HPLC do óleo Polpa 2.

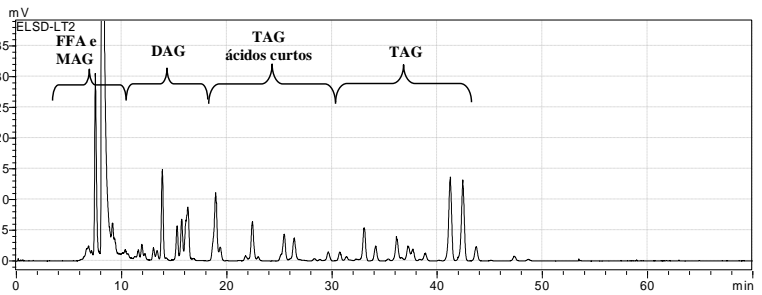


Figura 2.7. Cromatograma da análise por HPLC do óleo Polpa 3.

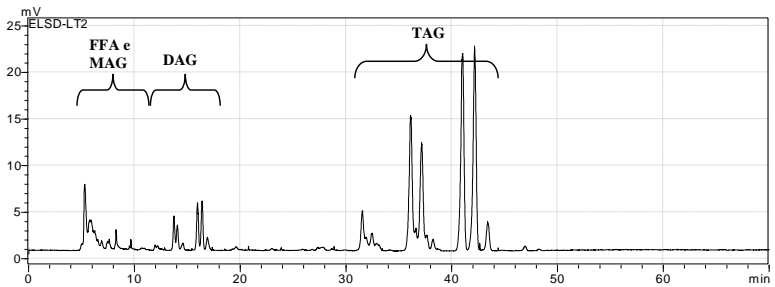




Figura 2.8. Cromatograma da análise por HPLC do óleo Polpa 4.

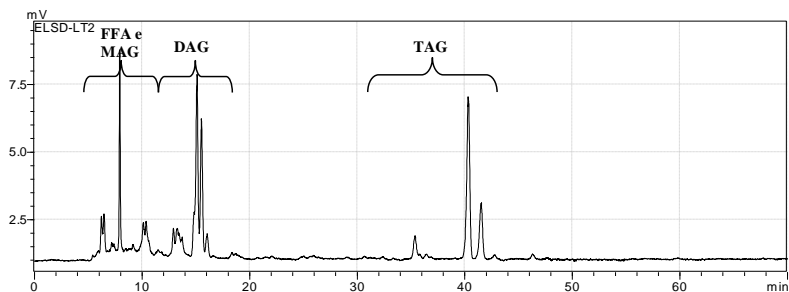
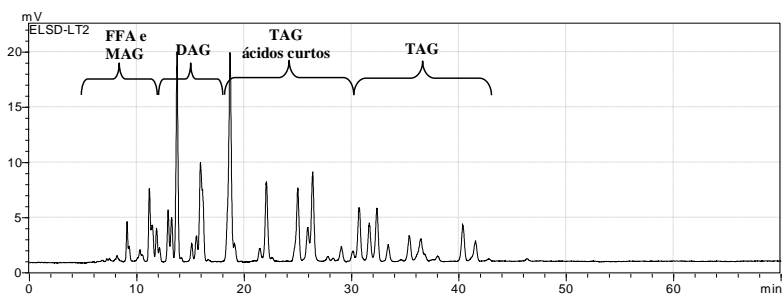


Figura 2.9. Cromatograma da análise por HPLC do óleo Amêndoa 1.



Ao comparar os cromatogramas dos diversos óleos foi observado que as amostras Polpa 1 (Figura 2.5), Polpa 3 (Figura 2.7) e Polpa 4 (Figura 2.8) apresentam picos de TAG em regiões semelhantes; enquanto que a amostra Polpa 2 (Figura 2.6) apresentou também picos na região dos TAG de ácidos graxos de cadeia curta, que eram esperados somente na amostra Amêndoa 1 (Figura 2.9).

Os resultados da análise de TAG por HPLC junto aos da composição em ácidos graxos por GC, apresentados na Tabela 2.2, confirmam que a amostra identificada como Polpa 2 é uma mistura dos óleos da polpa e da amêndoa do fruto de macaúba.

## 2.5. CONCLUSÕES

O ácido graxo maioritário no óleo da polpa de macaúba é o ácido oleico, com valores entre 50 e 70% do total de ácidos graxos. Este óleo apresenta significativo teor de FAA indicado pelos elevados valores de acidez, entre 40 e 60%.

Foi verificado que a qualidade do óleo da polpa de macaúba produzido artesanalmente é afetada principalmente por dois motivos. O primeiro é a mistura indesejada com o óleo da amêndoa o que afeta o perfil de ácidos graxos diminuindo a quantidade de ácidos graxos de cadeia carbonada longa. O segundo motivo é a presença de impurezas não esterificáveis que, mesmo após filtragem dos óleos, estariam presentes no óleo.

As reações com álcoois em condições supercríticas para a produção de ésteres deveriam ser realizadas com óleo bruto da polpa de macaúba. As amostras Polpa 1 e Polpa 3 apresentaram estas características, sendo escolhida a amostra Polpa 1.

A produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba deve considerar dois mecanismos, a esterificação dos FFA e a transesterificação dos glicerídeos (TAG, DAG, MAG). O potencial de produção de ésteres ou convertibilidade máxima deste óleo obteve valores entre 80 e 90%.

### **CAPÍTULO 3.**

## **REAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA COM ÁLCOOIS EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS**

---



### 3.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo estão apresentados os experimentos de produção de FFAE a partir da reação do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas. O óleo usado para as reações foi identificado como Polpa 1 e foi caracterizado no capítulo anterior. Também no Capítulo 2, foi verificado que o óleo da polpa de macaúba apresenta um elevado grau de hidrólise de TAG e, portanto, seria necessário realizar um tratamento prévio à etapa de produção dos ésteres se fossem usados o método convencional com catalisador alcalino. O uso do método supercrítico, que se refere à reação do material graxo com álcoois em condições supercríticas, simplifica algumas etapas do processamento em comparação com os métodos convencionais, tais como, o pré-tratamento do óleo e a aplicação e posterior remoção dos catalisadores da reação.

O equipamento empregado para as reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas está descrito e esquematizado no Item 3.2.1. O procedimento experimental é descrito no Item 3.2.3. As metodologias analíticas para a caracterização dos produtos das reações estão apresentadas nos Itens 3.2.4, 3.2.5 e 3.2.6.

As reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas foram realizadas no Laboratório de Termodinâmica Aplicada da Universidade Regional Integrada (URI) - Campus de Erechim.

### 3.2. METODOLOGIAS

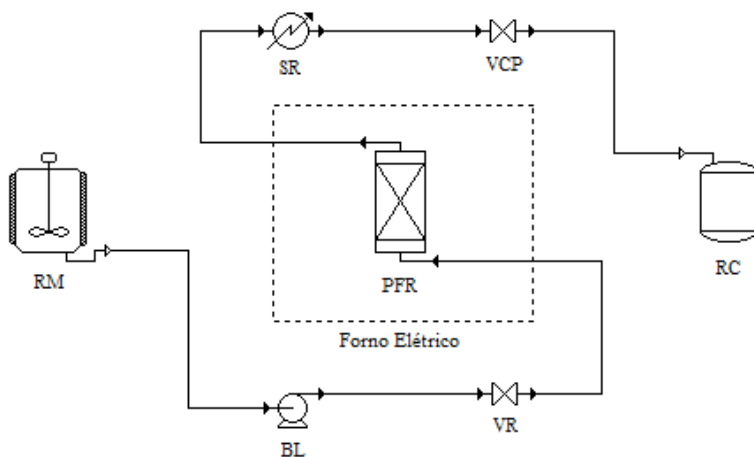
#### 3.2.1. Equipamento e reagentes

As reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas foram realizadas em modo contínuo usando reator tubular de aço inox com volume interno de 70 mL. Dois tipos de ésteres foram produzidos dependendo do tipo de álcool empregado, nas reações com metanol (MeOH) em condições supercríticas foram produzidos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME – *Fatty Acid Methyl Esters*) e nas reações com etanol (EtOH) em condições supercríticas foram produzidos ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE – *Fatty Acid Ethyl Esters*).

Os detalhes do equipamento foram previamente descritos por Silva *et al.* (2007). O diagrama esquemático do aparato experimental é apresentado na Figura 3.1, o qual é composto por um reservatório misturador (RM) que mantinha homogênea a mistura reacional (óleo-álcool ou óleo-álcool-água), uma bomba de líquido de alta pressão (BL), uma válvula de retenção (VR) para evitar o retorno do fluxo na entrada do reator, um forno elétrico com controle automático de temperatura, um reator de fluxo pistonado (PFR - *Plug Flow Reactor*), um sistema de resfriamento (SR), uma válvula de controle de pressão (VCP) e um reservatório coletor (RC).

Os álcoois usados, metanol e etanol, ambos com 99,9% de pureza, eram da marca Merck. Água destilada foi usada nas reações com adição controlada.

Figura 3.1. Diagrama esquemático do aparato experimental usado nos experimentos de produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.



### 3.2.2. Variáveis da reação

O estudo das variáveis de reação foi realizado em três sistemas reacionais definidos da seguinte maneira: óleo da polpa de macaúba com metanol, óleo da polpa de macaúba com etanol e óleo da polpa de macaúba com etanol e com adição de 10% de água ao álcool. O metanol foi escolhido devido a ser largamente usado na produção de biodiesel,

principalmente pelo seu preço mais econômico em comparação a outros álcoois. O uso de etanol nas reações com óleos vegetais é importante visando a produção de um biocombustível totalmente renovável e a adição de água ao etanol teve o intuito de avaliar o uso do álcool retificado ou hidratado para diminuir os custos de produção.

As variáveis de reação foram as seguintes:

- Temperatura de reação;
- Pressão de reação;
- Razão mássica de óleo para álcool;
- Vazão de alimentação da mistura reacional ao reator.

Os valores das variáveis de reação estão apresentados na Tabela 3.1. Estes foram definidos em função dos trabalhos encontrados na literatura científica e da experiência do nosso grupo de pesquisa na produção de ésteres usando o método supercrítico a partir de outras matérias-primas.

Tabela 3.1. Valores das variáveis de reação utilizadas nos experimentos de produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.

Variáveis de reação	Valores	Unidades
Temperatura	573 e 623	K
Pressão	10 e 20	MPa
Razão mássica	1:0,72 e 1:1,45 1:1,04 e 1:2,08	óleo:MeOH óleo:EtOH
Vazão de alimentação	1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0	mL min <sup>-1</sup>

Os valores de temperatura e pressão escolhidos correspondem aos valores que, em diversos trabalhos da literatura, permitiram obter os melhores rendimentos na produção de ésteres mediante a transesterificação de óleos vegetais com álcoois em condições supercríticas (RATHORE e MADRAS, 2007; SILVA *et al.*, 2007; PINNARAT e SAVAGE, 2008; VIEITEZ *et al.*, 2008; WEN *et al.*, 2009; BERTOLDI *et al.*, 2009; MARULANDA *et al.*, 2010; VIEITEZ *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2011; GONZALEZ *et al.*, 2013).

A relação entre as quantidades de óleo e álcool a serem usadas nas reações é normalmente expressa como a razão molar entre ambas as espécies, mas nesta relação é considerado que o valor da massa molar

média do óleo é igual ao valor da massa molar média dos TAG que o compõem ou da massa molar do TAG maioritário. O óleo da polpa de macaúba não está composto em sua maioria por TAG, ele possui um elevado conteúdo de DAG, MAG e, como observado no Capítulo 2, principalmente FFA, portanto, sua massa molar média teria um valor consideravelmente menor ao valor da massa molar dos TAG. Por este motivo, para o estudo da relação entre o óleo e o álcool é mais conveniente utilizar a relação mássica entre eles. Os valores da razão mássica de óleo para álcool foram calculados para serem equivalentes às razões molares óleo:álcool de 1:20 e 1:40 (valores frequentemente usadas na literatura), supondo que a hidrólise de TAG não tivesse acontecido e considerando que a massa molar do óleo era igual a massa molar da Trioleína ( $885,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Deste modo, ficaram estabelecidos os valores da razão mássica óleo:metanol em 1:0,72 e 1:1,45 e os valores da razão mássica óleo:etanol em 1:1,04 e 1:2,08. No caso das reações com etanol, também foi avaliado um sistema reacional com adição de 10% de água em relação ao álcool.

As vazões de alimentação servem como uma medida indireta do tempo de reação, pois a complexidade do sistema em estudo e a falta de dados sobre os mecanismos de reação acontecendo ao longo no reator impedem o cálculo efetivo do tempo de residência das reações. Vazões superiores a  $3,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , que permitiriam estudar o comportamento em tempos de reação mais curtos, não foram possíveis devido às limitações da bomba de líquido de alta pressão.

### 3.2.3. Procedimento experimental

O procedimento experimental das reações de produção de ésteres é descrito a seguir. A mistura reacional era bombeada com vazão constante ao interior do reator tubular onde atingia as condições de temperatura e pressão estabelecidas para cada experimento. O reator estava acondicionado dentro de um forno de aquecimento elétrico e com controle automático de temperatura. A temperatura de reação era mantida constante pelo sistema de controle automático do forno com desvio máximo de 5 K. A válvula de controle de pressão era operada manualmente, mas com o auxílio de um sensor digital de pressão. Assim, as variações na pressão de reação eram mantidas em valores inferiores a 1 MPa (valor médio do desvio 0,5 MPa). Depois de fluir através do reator a mistura contendo os produtos da reação atravessava o sistema de resfriamento onde a temperatura era rapidamente diminuída



parando a produção dos ésteres. Finalmente, o produto da reação era retido no reservatório coletor.

As amostras para as análises dos produtos da reação foram preparadas separando o álcool remanescente, a água produzida (e adicionada quando era o caso) e o glicerol formado. O álcool e a água foram evaporados utilizando estufa a vácuo (marca Quimis modelo Q819V2) na temperatura de 338 K e pressão de 0,05 MPa até obtenção de peso constante. Após decantação, o sobrenadante foi colhido para separá-lo do glicerol (fase mais densa).

Por se tratar de um processo de operação em modo contínuo, a coleta de amostras devia ser feita depois de atingido o estado estacionário. Assim, as amostras eram coletadas depois de transcorridos 1,5 tempos espaciais, calculados dividindo o volume do reator pela vazão de alimentação ao reator (foi assumida densidade constante da mistura reacional). Testes realizados por Gonzalez (2012) confirmaram que nestas condições o estado estacionário tinha sido atingido.

### **3.2.4. Quantificação dos ésteres nos produtos da reação**

A quantificação dos ésteres nos produtos obtidos das reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas foi realizada seguindo a norma europeia UNE-EN 14103/2001. As amostras foram preparadas diluindo 250 mg do produto das reações em 10 mL de heptano. O padrão interno adicionado foi o heptadecanoato de metila. A análise das amostras foi feita por GC em cromatógrafo Shimadzu equipado com injetor automático, Split, FID e coluna capilar Rtx-Wax (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m).

O programa de temperatura começou a 393 K durante 1 min, seguido de aquecimento com taxa de 15 K  $\text{min}^{-1}$  até 453 K e mantendo essa temperatura por 2 min, em seguida, novo aquecimento com taxa de 5 K  $\text{min}^{-1}$  até 523 K e mantendo essa temperatura por 2 min. Os gases de arraste foram nitrogênio e ar sintético. A taxa de *split* era 1:50. As temperaturas do injetor e detector foram de 523 K.

O valor final dos ésteres foi calculado somando o percentual mássico dos ésteres obtidos a partir de ácidos graxos com cadeias carbônicas desde 14 até 24 carbonos (C14:0 até C24:0), em função do padrão interno (heptadecanoato de metila).

### **3.2.5. Quantificação dos triacilglicerídeos nos produtos da reação**

A quantificação dos TAG nos produtos obtidos das reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas foi realizada como indicado no Item 2.3.6.

### **3.2.6. Quantificação dos ácidos graxos livres nos produtos da reação**

A quantificação dos FFA nos produtos obtidos das reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas foi realizada como indicado no Item 2.3.5.

## **3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O óleo utilizado nas reações foi o identificado como Polpa 1 e que foi descrito no Capítulo anterior. Na caracterização dos óleos de macaúba foi verificado que possuem acidez elevada, ao ponto que o teor de FFA pode ser maior que o de TAG, como é o caso do óleo Polpa 1. Devido a esta característica, as reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas devem ser diferenciadas das realizadas com outros óleos vegetais, nos quais a transesterificação de TAG é considerada como o principal mecanismo de produção de ésteres. Portanto, neste estudo, a produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba foi considerada como resultado de dois mecanismos de reação: a esterificação de FFA e a transesterificação de TAG, ambas acontecendo simultaneamente.

As reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas foram realizadas juntamente com outro membro do nosso grupo de pesquisa, pois esta etapa foi a interseção entre dois projetos complementares. O trabalho de Gonzalez (2012) estudou os efeitos que as variáveis de reação (descritas no Item 3.2.2) produziam no teor de ésteres obtidos com o objetivo de apresentar este processo como uma alternativa não convencional para a produção de biodiesel. O trabalho apresentado nesta tese aprofunda o estudo das reações de produção dos ésteres estudando e modelando matematicamente o comportamento cinético das mesmas (Capítulo 4) e apresentando a projeção dos custos de manufatura deste processo em escala industrial (Capítulo 5). Para isto foram realizadas análises diferenciadas como a caracterização físico-química do óleo de macaúba (Capítulo 2) e a determinação de TAG e FFA nos produtos das reações (neste Capítulo) para avaliar a quantidade destes produtos que não foi convertida em ésteres.

Os resultados das análises de quantificação de FFA, TAG e ésteres nas amostras obtidas dos experimentos realizados são apresentados nas figuras a seguir (os valores destes dados estão apresentados no Anexo B). Eles foram separados em função dos sistemas reacionais previamente descritos:

- Teores de FFA, TAG e FAME das reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas (Figuras 3.2 e 3.3);
- Teores de FFA, TAG e FAEE das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas (Figuras 3.4 e 3.5);
- Teores de FFA, TAG e FAEE das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool (Figuras 3.6 e 3.7).

Figura 3.2. Teores de FFA, TAG e FAME obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Razão mássica óleo:MeOH 1:0,72.

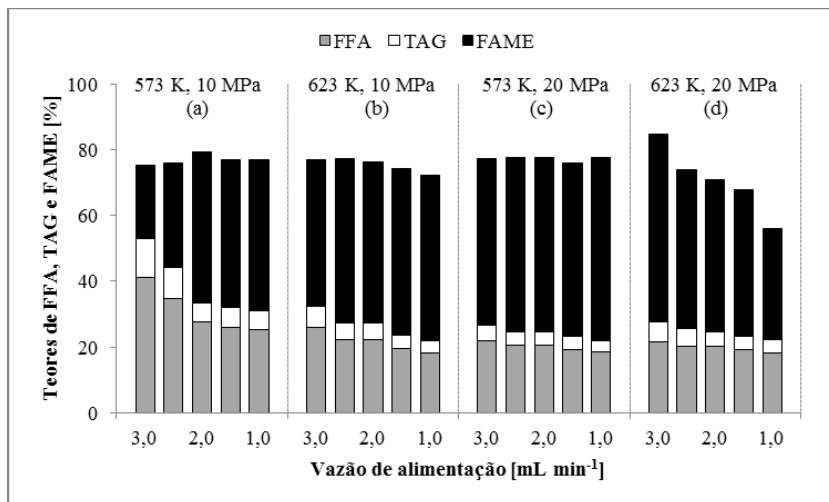


Figura 3.3. Teores de FFA, TAG e FAME obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Razão mássica óleo:MeOH 1:1,45.

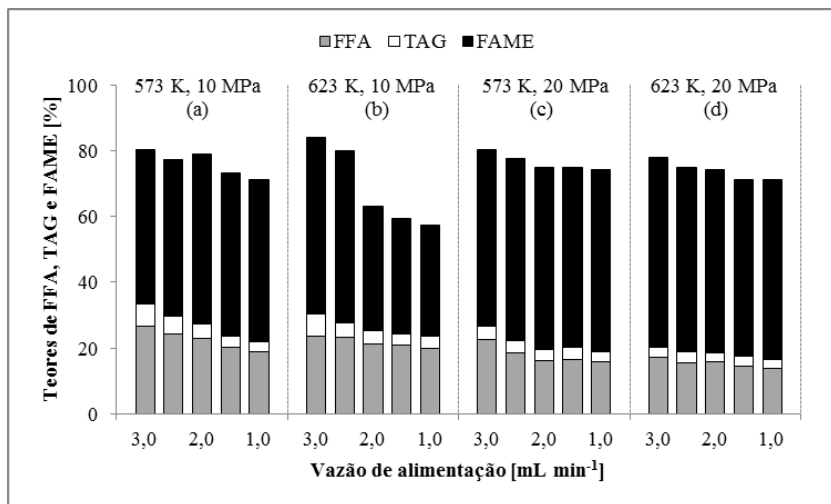


Figura 3.4. Teores de FFA, TAG e FAEE obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Razão mássica óleo:MeOH 1:1,04.

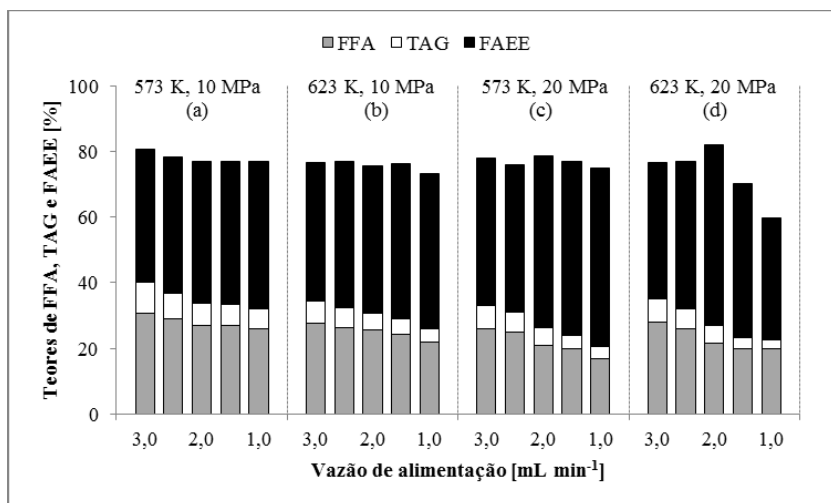


Figura 3.5. Teores de FFA, TAG e FAEE obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Razão mássica óleo:MeOH 1:2,08.

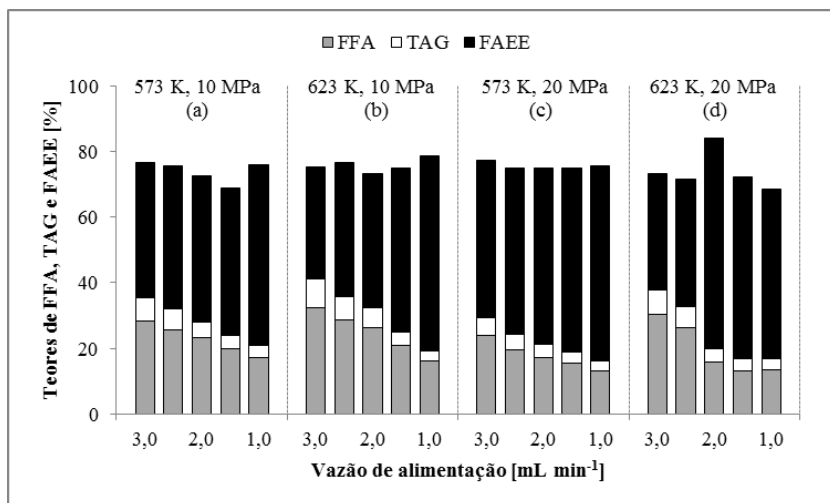


Figura 3.6. Teores de FFA, TAG e FAEE obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Razão mássica óleo:MeOH 1:1,04.

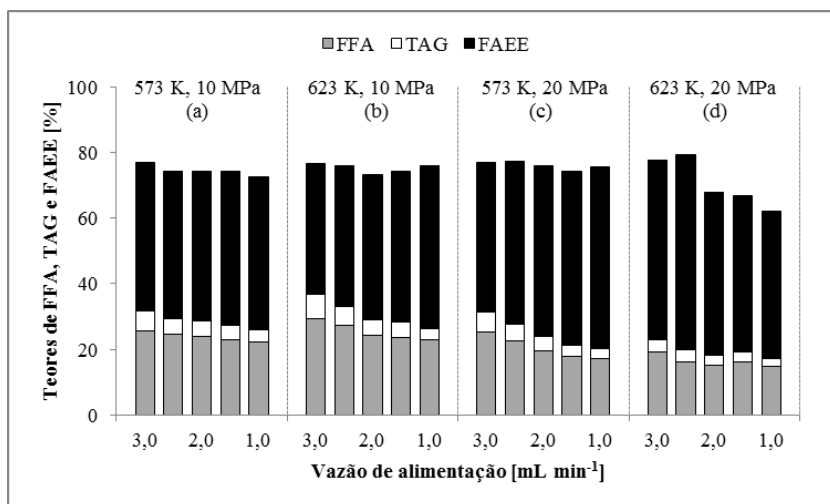
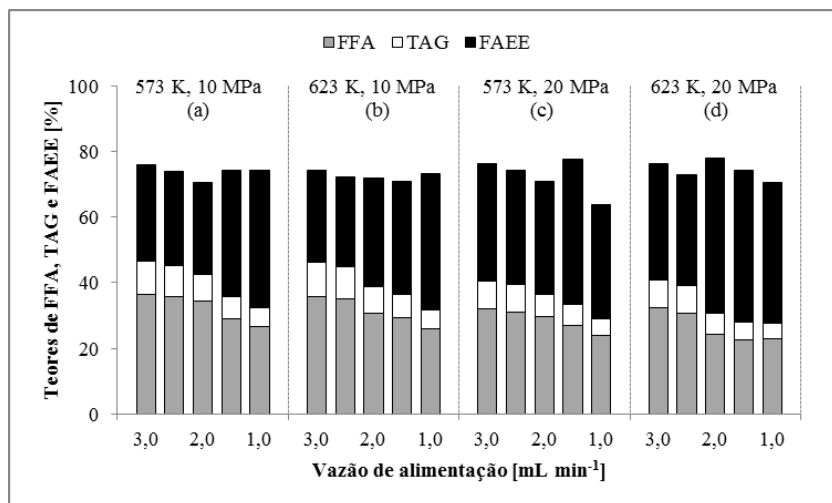


Figura 3.7. Teores de FFA, TAG e FAEE obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Razão mássica óleo:MeOH 1:2,08.



Nas Figuras 3.2 a 3.7 é possível observar que, para os três sistemas de reação estudados, óleo de polpa de macaúba com metanol, com etanol e com etanol e água adicionada ao álcool, os rendimentos da produção de ésteres não foram muito elevados, independentemente das condições de reação. Os teores finais de FFA e de TAG, ao serem comparados com os valores iniciais destes compostos no óleo da polpa de macaúba, indicam que os ésteres obtidos foram produzidos a partir destes compostos. Portanto, a hipótese de que ambos os mecanismos previstos para estes sistemas reacionais, a esterificação de FFA e a transesterificação de glicérides, acontecem simultaneamente foi considerada correta. No entanto, a presença de FFA e TAG nos produtos das reações também indicaria interferências que afetaram a produção dos ésteres. Estes resultados inesperados podem ser explicados pelas seguintes hipóteses:

- Inibição das reações. O óleo da polpa de macaúba é um óleo não refinado que apresenta grande quantidade de impurezas e alguns destes compostos poderiam afetar ou inibir os mecanismos de reação afetando a taxa de produção dos ésteres;
- Reversibilidade das reações. A hidrólise de TAG em DAG, MAG e FFA aumentou o número de moles no óleo (diminuição do

valor da massa molar média), mas a razão mássica usada foi baseada na razão molar óleo:álcool considerando a massa molar média do óleo igual a massa molar do TAG maioritário, portanto, o excesso de álcool na mistura foi reduzido possibilitando a ocorrência das reações reversas;

- Decomposição de reativos e produtos. As condições de pressão e temperatura nas quais as reações são conduzidas podem afetar as estruturas dos compostos participantes, principalmente pela exposição a elevadas temperaturas em tempos prolongados, causando decomposição térmica dos compostos.

Estas hipóteses e seus possíveis efeitos sinérgicos não foram comprovados devido à complexidade do sistema em estudo e às dificuldades experimentais e analíticas envolvidas para conseguir este suposto.

Ao avaliar os efeitos que as variáveis de reação tiveram na produção dos ésteres observa-se que o aumento nos valores da pressão de reação, da razão mássica de óleo para álcool e da adição de água ao álcool não apresentaram um efeito significativo sobre o rendimento de ésteres. Foi observado que nas maiores vazões de alimentação (menores tempos de reação), o aumento da temperatura provocou o incremento dos ésteres produzidos. Entretanto, nas menores vazões de alimentação (maiores tempos de reação), o aumento da temperatura provocou a diminuição no rendimento dos ésteres. Esta última situação poderia ser explicada pela hipótese da decomposição térmica. Vieitez *et al.* (2010) observaram que o aumento da temperatura de reação favorecia a produção de FAME e FAEE a partir do óleo de soja usando o método supercrítico, não obstante, quando a temperatura era superior a 573 K o rendimento de ésteres ficava comprometido devido ao incremento no grau de decomposição de ácidos graxos, especialmente quando os tempos de reação eram mais demorados. Estas observações estariam em concordância com os resultados obtidos nos sistemas reacionais estudados.

As condições de reação que apresentaram os melhores valores de teor de ésteres para cada sistema reacional estudado foram as seguintes: sistema reacional com metanol em condições supercríticas 573 K, 20 MPa, 1:1,45 óleo:MeOH (Figura 3.3c) e 623 K, 20 MPa, 1:1,45 óleo:MeOH (Figura 3.3d); sistema reacional com etanol em condições supercríticas 573 K, 20 MPa, 1:1,04 óleo:EtOH (Figura 3.4c) e 573 K, 20 MPa, 1:2,08 óleo:EtOH (Figura 3.5c); sistema reacional com etanol

em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool 573 K, 20 MPa, 1:1,04 óleo:EtOH (Figura 3.6c) e 623 K, 20 MPa, 1:1,04 óleo:EtOH (Figura 3.6d).

Os resultados dos teores de ésteres que foram obtidos com os três sistemas reacionais testados podem ser apresentados em função da convertibilidade do óleo da polpa de macaúba, isto é, expressar o percentual do rendimento máximo de ésteres que foi, efetivamente, obtido nas reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas. Este cálculo supõe ajustar o valor dos rendimentos de FAME e FAEE tomando como referência o valor do rendimento máximo que poderia ser obtido com este sistema reacional. Conforme indicado anteriormente, o óleo usado nos experimentos de produção de ésteres foi o identificado como Polpa 1 e cuja caracterização está descrita no Capítulo 2. O valor da convertibilidade deste óleo foi de 80,1% (Tabela 2.3).

Os valores da efetividade do método supercrítico na produção de ésteres, nas condições testadas, estão apresentados nas Figuras 3.8 a 3.13 (os valores destes resultados estão apresentados no Anexo B). Os resultados foram agrupados segundo as misturas reacionais avaliadas:

- Percentuais do rendimento máximo de FAME das reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas (Figuras 3.8 e 3.9);
- Percentuais do rendimento máximo de FAEE das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas (Figuras 3.10 e 3.11);
- Percentuais do rendimento máximo de FAEE das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool (Figuras 3.12 e 3.13).



Figura 3.8. Efetividades de produção de FAME nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas.

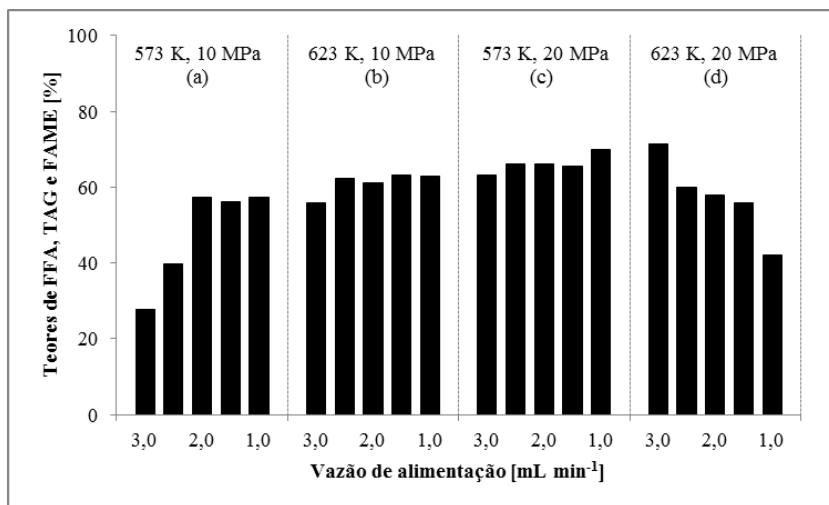


Figura 3.9. Efetividades de produção de FAME nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas.

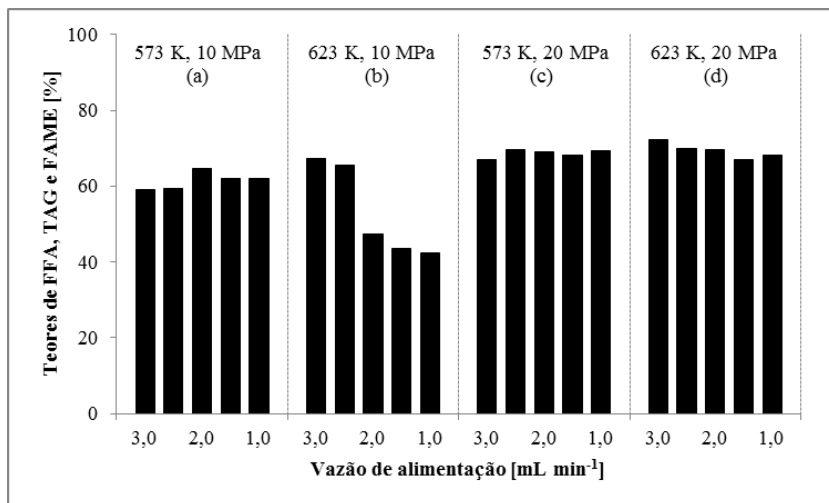


Figura 3.10. Efetividades de produção de FAEE nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas.

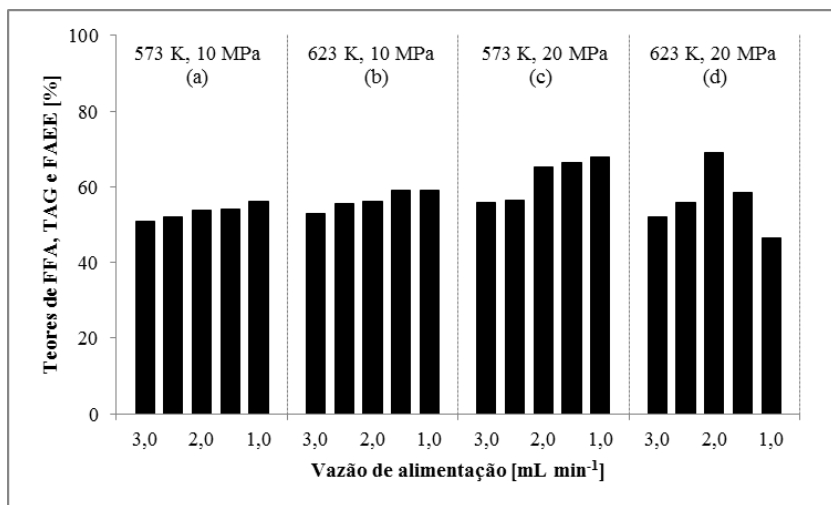


Figura 3.11. Efetividades de produção de FAEE nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas.

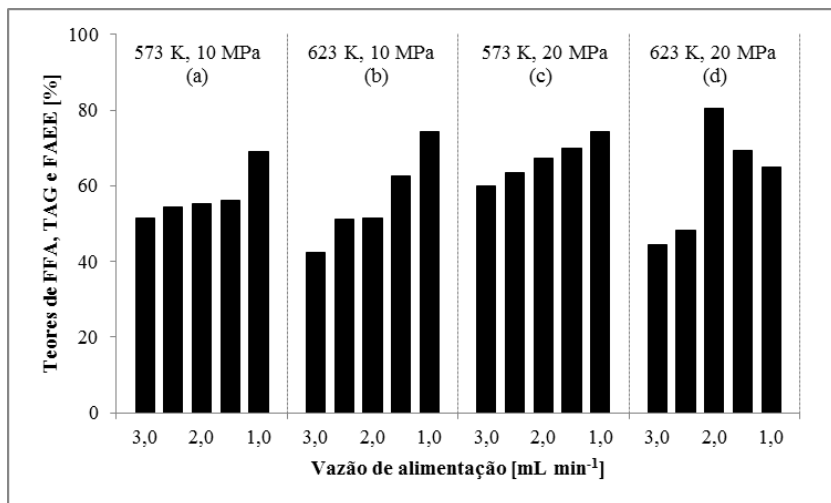


Figura 3.12. Efetividades de produção de FAEE nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool.

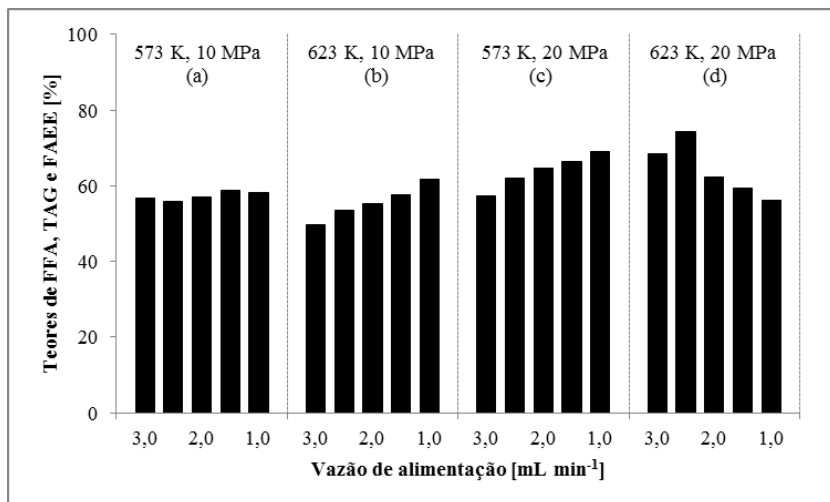
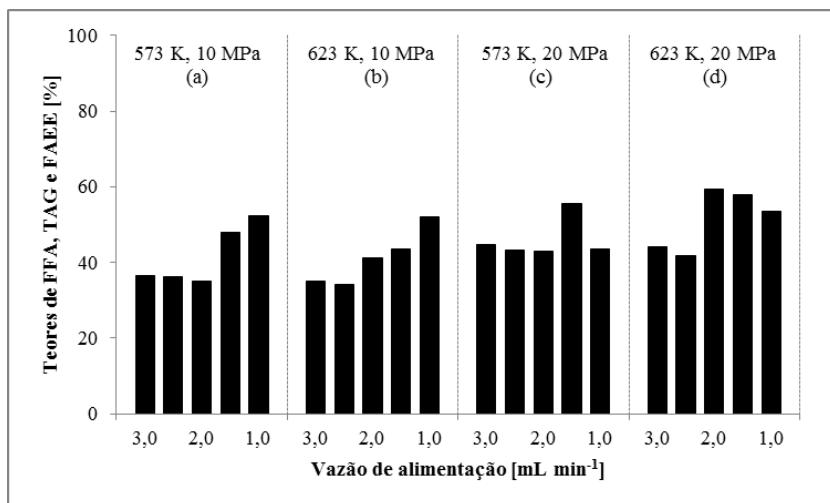


Figura 3.13. Efetividades de produção de FAEE nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool.



Ao avaliar os valores apresentados nas Figuras 3.8 e 3.9, foi observado que os valores do percentual do rendimento máximo de FAME ficaram dispersos entre 28% e 72%, com valor médio de 61%. Estes resultados podem ser comparados com os obtidos em similares condições de reação, mas usando etanol como o álcool da reação. Os valores do percentual do rendimento máximo de FAEE, apresentados nas Figuras 3.10 e 3.11, ficaram dispersos entre 42% e 80%, com valor médio de 59%. Observa-se que os valores médios do percentual máximo de ésteres dos sistemas reacionais com metanol e etanol em condições supercríticas ficaram muito próximos entre si, 61% FAME e 59% FAEE. Isto indicaria que ambos os álcoois utilizados tem efetividade semelhante para produzir ésteres nas reações com o óleo da polpa de macaúba.

Os valores do percentual do rendimento máximo de FAEE obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool, apresentados nas Figuras 3.12 e 3.13, foram compreendidos na faixa desde 34% até 74%, com valor médio de 53%. Apesar de que esta faixa de valores do percentual do rendimento máximo de FAEE para o sistema reacional com adição de água ao álcool ficou próxima às dos outros sistemas, o valor médio foi inferior. Isto pode ser interpretado como uma menor efetividade na produção de FAEE que estaria relacionada com o excesso de água acrescentado.

### 3.4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste capítulo confirmam a ocorrência simultânea dos dois mecanismos de reação propostos para a produção dos ésteres nas reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas: a esterificação dos FFA e a transesterificação de TAG.

Os rendimentos na produção dos ésteres não foram muito elevados em todas as condições estudadas. Algumas hipóteses foram consideradas para explicar esta situação, no entanto, não foram comprovadas devido às dificuldades experimentais e analíticas envolvidas.

A temperatura de reação e a vazão de alimentação, que está relacionada ao tempo de reação, tiveram um efeito contrário na produção dos ésteres; enquanto temperaturas elevadas aumentam a produção de ésteres, tempos de reação prolongados provocam

diminuição no rendimento dos ésteres. As outras variáveis de reação não apresentaram tendências claras nos seus efeitos sobre os teores de ésteres obtidos.



## **CAPÍTULO 4.**

# **MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DE REAÇÃO**

---





#### 4.1. INTRODUÇÃO

Os dados experimentais apresentados no capítulo anterior foram utilizados para desenvolver um modelo matemático da produção de ésteres a partir da reação do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas. O modelo proposto foi pensado para incorporar as reações de esterificação de FFA e transesterificação de TAG, as duas reversíveis e de ocorrência simultânea, e para estimar os parâmetros cinéticos de ambos os mecanismos de reação.

No desenvolvimento do modelo cinético concernente à produção de ésteres, as seguintes suposições foram consideradas a fim de simplificar a complexidade do sistema reacional:

- As limitações de transferência de massa durante a reação foram negligenciadas, sendo assumido que a reação ocorreu em uma única fase homogênea. Isto devido às características de melhor solubilidade dos álcoois em condições supercríticas;
- As condições de reação foram rapidamente atingidas pela mistura reacional após a entrada ao reator, de modo similar, a reação foi rapidamente detida pela diminuição da temperatura após a saída do mesmo. Assim, a produção dos ésteres aconteceu somente no volume do reator;
- Devido ao elevado índice de acidez do óleo de macaúba, foram considerados dois mecanismos simultâneos de produção dos ésteres, a esterificação de FFA e a transesterificação de TAG;
- O tempo de residência aparente foi utilizado para expressar a cinética da reação no lugar do tempo de reação devido a que a complexidade do sistema em estudo dificulta a determinação do último. Para isto foi assumido que a densidade e o volume total da mistura reacional foram constantes ao longo do reator, apesar da composição variar devido aos compostos produzidos pelas reações de esterificação e transesterificação;
- As concentrações molares dos produtos intermediários foram consideradas constantes, portanto, somente foram analisadas as etapas globais das reações de esterificação e transesterificação;
- Desconsideraram-se quaisquer outras reações entre reagentes e produtos, incluindo a decomposição térmica.

## 4.2. METODOLOGIAS

### 4.2.1. Modelo cinético da reação do óleo de macaúba com álcoois em condições supercríticas

O modelo matemático deve considerar as duas reações responsáveis pela produção dos ésteres, a esterificação e a transesterificação, que acontecem simultaneamente. Estas reações são abordadas separadamente.

A produção dos ésteres mediante a alcoólise de óleos vegetais é uma das principais aplicações da reação de transesterificação. Neste caso, a reação consiste no intercâmbio de radicais orgânicos entre as moléculas de TAG com as do álcool (ROH) presente na mistura reacional. Esta reação é reversível e ocorre em três etapas, as quais são descritas pelas seguintes relações estequiométricas:



Observa-se que os produtos desta reação são ésteres alquílicos de ácidos graxos (FAAE – *Fatty Acid Alkyl Ester*) e glicerol (GLY – *Glycerol*) e que os produtos intermediários são DAG e MAG. A determinação da quantidade dos ésteres produzidos em qualquer tempo de reação dependerá do valor das seis constantes cinéticas ( $k_1$ ;  $k_2$ ;  $k_3$ ;  $k_4$ ;  $k_5$ ;  $k_6$ ).

Se considerada a relação estequiométrica global, a reação é representada pela seguinte expressão:



Assim sendo, os parâmetros cinéticos que devem ser calculados são  $k_{TE1}$  (constante cinética de transesterificação direta) e  $k_{TE2}$  (constante cinética de transesterificação inversa).

As equações da velocidade de reação da transesterificação ( $v_{TE}$ ) foram determinadas considerando que a transesterificação era uma reação elementar, portanto:

$$v_{TE} = -\frac{dC_{TAG}}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{dC_{ROH}}{dt} = \frac{1}{3}\frac{dC_{FAAE}}{dt} = \frac{dC_{GLY}}{dt} \quad (4.5)$$

$$v_{TE} = k_{TE1}C_{TAG}C_{ROH}^3 - k_{TE2}C_{FAAE}^3C_{GLY} \quad (4.6)$$

Onde,  $C_{TAG}$  é a concentração molar de TAG;  $C_{ROH}$  é a concentração molar de ROH;  $C_{FAAE}$  é a concentração molar dos ésteres;  $C_{GLY}$  é a concentração molar de GLY.

A partir das Equações 4.5 e 4.6, as taxas do consumo de TAG e da produção dos ésteres, devidas à transesterificação, foram expressas pelas seguintes equações diferenciais:

$$\left(\frac{dC_{TAG}}{dt}\right)_{TE} = -k_{TE1}C_{TAG}C_{ROH}^3 + k_{TE2}C_{GLY}C_{FAAE}^3 \quad (4.7)$$

$$\left(\frac{dC_{FAAE}}{dt}\right)_{TE} = 3k_{TE1}C_{TAG}C_{ROH}^3 - 3k_{TE2}C_{GLY}C_{FAAE}^3 \quad (4.8)$$

Na reação de esterificação, uma molécula de ácido carboxílico reage com uma de ROH para formar uma molécula de éster e uma de água (H<sub>2</sub>O). No óleo da polpa de macaúba os ácidos carboxílicos foram representados por FFA. A expressão estequiométrica desta reação reversível é apresentada a seguir:



Os parâmetros cinéticos são representados por  $k_{E1}$  (constante cinética de esterificação direta) e  $k_{E2}$  (constante cinética de esterificação inversa).

Analogamente ao realizado com a reação de transesterificação, as equações da velocidade de reação da esterificação ( $v_E$ ) foram determinadas considerando que a esterificação era uma reação elementar.

$$v_E = -\frac{dC_{FFA}}{dt} = -\frac{dC_{ROH}}{dt} = \frac{dC_{FAAE}}{dt} = \frac{dC_{GLY}}{dt} \quad (4.10)$$

$$v_E = k_{E1} C_{FFA} C_{ROH} - k_{E2} C_{FAAE} C_{H_2O} \quad (4.11)$$

Sendo que,  $C_{H_2O}$  é a concentração molar de  $H_2O$ .

Assim, as taxas do consumo de FFA e da produção dos ésteres, devidas à esterificação, foram descritas pelas seguintes equações diferenciais:

$$\left( \frac{dC_{FFA}}{dt} \right)_E = -k_{E1} C_{FFA} C_{ROH} + k_{E2} C_{H_2O} C_{FAAE} \quad (4.12)$$

$$\left( \frac{dC_{FAAE}}{dt} \right)_E = k_{E1} C_{FFA} C_{ROH} - k_{E2} C_{H_2O} C_{FAAE} \quad (4.13)$$

Como consequência de que ambos os mecanismos de reação, a esterificação e a transesterificação, acontecem simultaneamente, a produção total dos ésteres deveria incluir as contribuições das duas

reações. Assim, a taxa da produção total dos ésteres foi obtida somando as Equações 4.8 e 4.13.

$$\frac{dC_{FAAE}}{dt} = \left( \frac{dC_{FAAE}}{dt} \right)_{TE} + \left( \frac{dC_{FAAE}}{dt} \right)_E \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{FAAE}}{dt} = & \left( 3k_{TE1} C_{TAG} C_{ROH}^3 - 3k_{TE2} C_{GLY} C_{FAAE}^3 \right) \\ & + \left( k_{E1} C_{FFA} C_{ROH} - k_{E2} C_{H_2O} C_{FAAE} \right) \end{aligned}$$

Esta equação diferencial proporciona a relação matemática para descrever a variação da concentração molar dos ésteres a cada momento da reação. Nela é observada a dependência com as concentrações molares de TAG e de FFA, estas por sua vez também dependem da concentração molar dos ésteres, como observado nas Equações 4.7 e 4.12. Portanto, o modelo cinético deveria ser estabelecido como um sistema de equações diferenciais constituído pelas Equações 4.7, 4.12 e 4.14. As concentrações molares das outras espécies (ROH, GLY e H<sub>2</sub>O) foram definidas com as seguintes expressões:

- Devido ao excesso de álcool na mistura reacional, a concentração molar do mesmo foi considerada constante durante todo o processo ( $C_{ROH} = cte$ ), portanto, a concentração de álcool em qualquer momento é igual à concentração inicial;

$$C_{ROH} = C_{ROH,0}$$

- Com base na relação estequiométrica da reação global de transesterificação (Equação 4.4), a produção de GLY dependeria unicamente do consumo de TAG, portanto, a variação da concentração molar de GLY é igual à variação da concentração molar de TAG. Ainda deve considerar-se que a concentração inicial de GLY é zero ( $C_{GLY,0} = 0$ );

$$\begin{aligned} \Delta C_{GLY} &= C_{GLY} - C_{GLY,0} = C_{GLY} \\ \Delta C_{TAG} &= C_{TAG,0} - C_{TAG} \\ \Delta C_{GLY} &= \Delta C_{TAG} \end{aligned}$$

$$C_{GLY} = C_{TAG,0} - C_{TAG}$$

- Com base na relação estequiométrica da reação de esterificação (Equação 4.9), a produção de H<sub>2</sub>O dependeria unicamente do consumo de FFA, portanto, a variação da concentração molar de H<sub>2</sub>O é igual à variação da concentração molar de FFA;

$$\begin{aligned}\Delta C_{H_2O} &= C_{H_2O} - C_{H_2O,0} \\ \Delta C_{FFA} &= C_{FFA,0} - C_{FFA} \\ \Delta C_{H_2O} &= \Delta C_{FFA} \\ C_{H_2O} &= C_{H_2O,0} + C_{FFA,0} - C_{FFA}\end{aligned}$$

Substituindo estas expressões nas Equações 4.7, 4.12 e 4.14 (equações do modelo) foram obtidas as equações das taxas de reação de TAG, FFA e ésteres em função, somente, dessas três variáveis.

$$\frac{dC_{TAG}}{dt} = -k_{TE1} C_{ROH,0}^3 C_{TAG} + k_{TE2} (C_{TAG,0} - C_{TAG}) \cdot C_{FAAE}^3 \quad (4.15)$$

$$\frac{dC_{FFA}}{dt} = -k_{E1} C_{ROH,0} C_{FFA} + k_{E2} (C_{H_2O,0} + C_{FFA,0} - C_{FFA}) \cdot C_{FAAE} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned}\frac{dC_{FAAE}}{dt} &= 3k_{TE1} C_{ROH,0}^3 C_{TAG} - 3k_{TE2} (C_{TAG,0} - C_{TAG}) \cdot C_{FAAE}^3 \\ &\quad + k_{E1} C_{ROH,0} C_{FFA} - k_{E2} (C_{H_2O,0} + C_{FFA,0} - C_{FFA}) \cdot C_{FAAE}\end{aligned} \quad (4.17)$$

Assim sendo, o sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares de primeira ordem, formado pelas Equações 4.15, 4.16 e 4.17, foi utilizado como modelo matemático da cinética de reação do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas. Neste modelo cinético foram avaliadas 3 variáveis ( $C_{TAG}$ ;  $C_{FFA}$ ;  $C_{FAAE}$ ) mediante o cálculo de 4 parâmetros ajustáveis ( $k_{TE1}$ ;  $k_{TE2}$ ;  $k_{E1}$ ;  $k_{E2}$ ), os outros parâmetros são valores constantes conhecidos ( $C_{ROH,0}$ ;  $C_{TAG,0}$ ;  $C_{H_2O,0}$ ;  $C_{FFA,0}$ ).

#### 4.2.2. Formulação do problema para o cálculo dos parâmetros cinéticos

A validade deste modelo cinético dependerá do cálculo dos valores das constantes cinéticas ( $k_{TE1}$ ;  $k_{TE2}$ ;  $k_{E1}$ ;  $k_{E2}$ ), tais que permitam a solução do sistema de equações diferenciais ordinárias, definido na seção anterior (Equações 4.15, 4.16 e 4.17), e que essa solução tenha o menor desvio respeito dos valores experimentais.

A solução do modelo cinético deve ser apresentada em função do tempo de reação que no caso de reatores tubulares é referido como o tempo de residência, mas a variável avaliada experimentalmente foi a vazão de alimentação da mistura reacional ao reator. A complexidade do sistema em estudo dificulta a determinação do tempo de residência real, portanto, o tempo de residência aparente foi utilizado como variável cinética. Este foi calculado assumindo que a densidade e o volume total da mistura reacional foram constantes ao longo do reator. Trentin *et al.* (2011) apresentaram esta variável no seu estudo cinético da reação de transesterificação supercrítica. Deste modo, o cálculo do tempo de residência aparente foi realizado dividindo o volume do reator ( $V$ ) pela vazão de alimentação da mistura reacional ( $Q$ ):

$$t = \frac{V}{Q} \quad (4.18)$$

O volume do reator foi de 70 mL (Item 3.2.1) e as vazões de alimentação foram 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; e 3,0 mL.min<sup>-1</sup> (Tabela 3.1), por conseguinte, os tempos de residência aparente correspondentes a essas vazões de alimentação foram 70,0; 46,7; 35,0; 28,0; e 23,3 min, respectivamente.

Para o ajuste do modelo aos dados experimentais foi desenvolvido um código computacional no *software* MATLAB®, este permitiu solucionar as equações diferenciais do modelo proposto e estimar os parâmetros cinéticos. O MATLAB possui diversas opções e funções que auxiliam na solução problemas matemáticos complexos. A solução das equações diferenciais não lineares de primeira ordem foi realizada utilizando o *solver* “ode15s” que soluciona problemas com equações diferenciais ordinárias usando um valor inicial. Foi definida uma função objetivo (*obj*) que deveria ser minimizada para melhorar a precisão do modelo, esta função foi a soma dos erros ao quadrado (SSE – *Sum of Squared Errors*), descrita pela seguinte equação.

$$obj = \sum_i^{N_{obs}} \sum_j^{N_{var}} (C_{ij}^{exp} - C_{ij}^{calc})^2 \quad (4.19)$$

Sendo que,  $C_{ij}^{exp}$  é o vetor dos dados experimentais de concentração molar das  $j$  variáveis e  $i$  observações;  $C_{ij}^{calc}$  é o vetor dos valores de concentração molar calculados pelo modelo das  $j$  variáveis e  $i$  observações;  $N_{obs}$  é o número de observações;  $N_{var}$  é o número de variáveis.

Finalmente, a estimação de parâmetros foi realizada mediante a minimização do valor da Equação 4.19 usando a função “fminsearch” que permite achar valores mínimos de funções multi-variáveis usando o algoritmo “Nelder-Mead simplex”. Assim, o problema de cálculo dos parâmetros cinéticos pode ser apresentado da seguinte maneira.

Minimizar a função:

$$obj = \sum_{i=1}^{N_{obs}} \sum_{j=1}^{N_{var}} (C_{ij}^{exp} - C_{ij}^{calc})^2 \quad (4.19a)$$

Sujeita a:

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = f(\mathbf{y}, \boldsymbol{\theta}) \quad (4.19b)$$

$$\boldsymbol{\theta}_{inf} \leq \boldsymbol{\theta} \leq \boldsymbol{\theta}_{sup} \quad (4.19c)$$

Sendo que,  $\mathbf{y}$  é o vetor com as variáveis do modelo;  $\boldsymbol{\theta}$  é o vetor dos parâmetros ajustáveis;  $\boldsymbol{\theta}_{sup}$  é o vetor com os limites superiores para os parâmetros cinéticos;  $\boldsymbol{\theta}_{inf}$  é o vetor com os limites inferiores;  $t$  é o tempo de residência aparente.

Uma vez calculados os parâmetros cinéticos foram analisados os desvios entre os valores das concentrações molares observadas experimentalmente e as previstas pelo modelo. Para isto foi calculada a raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE – *Root Mean Square Error*) para as três variáveis do modelo ( $C_{TAG}$ ;  $C_{FFA}$ ;  $C_{FAAE}$ ).



$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{obs}} (C_i^{exp} - C_i^{calc})^2}{N_{obs}}} \quad (4.20)$$

Sendo que,  $C_i^{exp}$  são as concentrações molares obtidas experimentalmente nas  $i$  observações;  $C_i^{calc}$  são as concentrações molares calculadas pelo modelo nas  $i$  observações.

### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo matemático apresentado neste trabalho foi desenvolvido para atender dois objetivos: que os parâmetros possuam alguma interpretação física (modelo mecanístico) e que a solução apresente o menor desvio possível entre os valores experimentais e os calculados. Assim, conforme previamente descrito no Item 4.2.1, o modelo proposto para a cinética da reação do óleo de macaúba com álcoois em condições supercríticas consiste de um sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares de primeira ordem (Equações 4.15, 4.16 e 4.17). A solução deste modelo foi obtida no *software* MATLAB, onde foram avaliadas 3 variáveis ( $C_{TAG}$ ;  $C_{FFA}$ ;  $C_{FAAE}$ ) e calculados 4 parâmetros cinéticos ( $k_{TE1}$ ;  $k_{TE2}$ ;  $k_{E1}$ ;  $k_{E2}$ ), que foram associados às constantes cinéticas das reações de transesterificação e esterificação. As unidades usadas para expressar a concentração molar, o tempo de residência aparente e taxa de reação foram  $[\text{mol L}^{-1}]$ ,  $[\text{min}]$  e  $[\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}]$ , respectivamente. Portanto, as unidades dos parâmetros cinéticos globais da reação de transesterificação ( $k_{TE1}$  e  $k_{TE2}$ ) foram  $[\text{L}^3 \text{mol}^{-3} \text{min}^{-1}]$  e as unidades dos parâmetros cinéticos da reação de esterificação ( $k_{E1}$  e  $k_{E2}$ ) foram  $[\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}]$ .

Devido a que as variáveis avaliadas pelo modelo cinético proposto nesta tese são funções da concentração molar, os dados experimentais apresentados no Capítulo 3 (Tabelas 3,2 a 3,10) foram convertidos da base mássica à base molar. A variável temporal também foi modificada e o tempo de residência aparente foi usado em lugar da vazão de alimentação.

### 4.3.1. Conversão à base molar dos dados experimentais

Os valores de concentração molar das espécies químicas de interesse ( $C_{esp}$ ) foram calculados dividindo a quantidade da espécie na mistura reacional em mol ( $n_{esp}$ ) pelo volume total da mistura reacional em L ( $V_{mis}$ ).

$$C_{esp} = \frac{n_{esp}}{V_{mis}} \quad (4.21)$$

A conversão à base molar dos dados experimentais obtidos nas reações do óleo da polpa da macaúba com álcoois em condições supercríticas, apresentados no Capítulo 3, foi realizada com a seguinte equação.

$$n_{esp} = \frac{m_{esp}}{M_{esp}} = \frac{1}{M_{esp}} \left( \frac{\%m_{esp}}{100} m_{amos} \right) \quad (4.22)$$

Sendo que, para cada espécie avaliada,  $m_{esp}$  é a massa em g;  $M_{esp}$  é a massa molar em  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\%m_{esp}$  é a percentagem mássica;  $m_{amos}$  é a massa total da amostra em g. Os dados da percentagem mássica correspondem aos teores dos ésteres, TAG e FFA apresentados nas Tabelas 3.2 a 3.10.

No Item 4.2.1 foi apresentado que o modelo cinético requer os valores iniciais de concentração molar do álcool de reação ( $C_{ROH,0}$ ), de TAG ( $C_{TAG,0}$ ), de água ( $C_{H2O,0}$ ), e de FFA ( $C_{FFA,0}$ ). O cálculo destes valores iniciais foi realizado no tempo zero da reação, quando a mistura reacional era formada somente pelo óleo, o álcool e, eventualmente, a água adicionada ao álcool. Portanto, as concentrações iniciais dependiam da preparação da mistura reacional, i.e., da razão mássica óleo:álcool. As percentagens mássicas usadas para os compostos presentes no óleo da polpa de macaúba foram aquelas apresentadas na Tabela 2.3 (Item 2.4). Os valores de massa molar usados nestes cálculos foram:  $M_{MeOH} = 32,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_{EtOH} = 46,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_{H2O} = 18,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (CHEM-ESSEN, 2014)  $M_{FFA} = 279,88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_{TAG} = 877,70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (calculados em função do perfil de ácidos graxos do óleo Polpa 1 na Tabela 2.2). O volume da mistura reacional foi estimado considerando a aditividade dos volumes dos seus componentes segundo

cada sistema reacional (óleo + metanol; óleo + etanol; óleo + etanol + água), para isto foram usados os seguintes valores de densidade a 298,15 K e 0,1 MPa:  $\rho_{\text{óleo}} = 927,3 \text{ g.L}^{-1}$  (GONZALEZ, 2012);  $\rho_{\text{MeOH}} = 797,8 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $\rho_{\text{EtOH}} = 786,1 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 993,3 \text{ g.L}^{-1}$  (CHEM-ESSEN, 2014). A Tabela 4.1 apresenta os valores calculados das concentrações molares iniciais de ROH, TAG, H<sub>2</sub>O e FFA.

Tabela 4.1. Concentrações molares iniciais de ROH, TAG, H<sub>2</sub>O e FFA calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.

Álcool	Razão mássica [óleo:ROH]	Adição água [%]	$C_{\text{ROH},o}$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$C_{\text{TAG},o}$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$C_{\text{H}_2\text{O},o}$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$C_{\text{FFA},o}$ [mol L <sup>-1</sup> ]
MeOH	1:0,72	0	11,376	0,100	0,252	1,013
MeOH	1:1,45	0	15,617	0,069	0,173	0,695
EtOH	1:1,04	0	9,403	0,083	0,208	0,837
EtOH	1:2,08	0	12,125	0,053	0,134	0,540
EtOH	1:1,04	10	9,010	0,079	2,503	0,802
EtOH	1:2,08	10	11,479	0,050	3,062	0,511

Nas condições finais de reação o modelo requer os valores de concentração molar dos ésteres produzidos ( $C_{\text{FAME}}$  ou  $C_{\text{FAEE}}$ ) e dos TAG e FFA residuais ( $C_{\text{TAG}}$  e  $C_{\text{FFA}}$ ). As concentrações molares finais das variáveis do modelo foram calculadas a partir dos valores percentuais mássicos apresentados nas Tabelas 3.2 a 3.10. Os valores de massa molar dos ésteres foram  $M_{\text{FAME}} = 293,91 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $M_{\text{FAEE}} = 307,94 \text{ g.mol}^{-1}$  (calculados em função do perfil de ácidos graxos do óleo Polpa 1 na Tabela 2.2). Foi considerado que o volume da mistura reacional no final da reação era próximo ao da mistura reacional nas condições iniciais, portanto, foi usado o mesmo valor. Os valores calculados das concentrações molares das variáveis do modelo estão apresentados nas Tabelas 4.2 a 4.10 e de maneira análoga ao apresentado no Capítulo 3, estes resultados foram agrupados em função dos sistemas reacionais estudados:

- Concentrações molares de FAME, TAG e FFA das reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas (Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4);

- Concentrações molares de FAEE, TAG e FFA das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas (Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7);
- Concentrações molares de FAEE, TAG e FFA das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool (Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10).

Tabela 4.2. Concentrações molares de FAME calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:MeOH]	Concentração molar FAME [mol L <sup>-1</sup> ]				
			Tempo de residência aparente [min]				
			23,3	28,0	35,0	46,7	70,0
573	10	1:0,72	0,383	0,545	0,788	0,772	0,787
623	10	1:0,72	0,767	0,857	0,842	0,869	0,866
573	20	1:0,72	0,867	0,907	0,909	0,902	0,960
623	20	1:0,72	0,980	0,825	0,795	0,768	0,579
573	10	1:1,45	0,556	0,558	0,609	0,585	0,583
623	10	1:1,45	0,634	0,617	0,445	0,412	0,398
573	20	1:1,45	0,630	0,656	0,652	0,642	0,654
623	20	1:1,45	0,680	0,660	0,657	0,631	0,643

Tabela 4.3. Concentrações molares de TAG calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:MeOH]	Concentração molar TAG [mol L <sup>-1</sup> ]				
			Tempo de residência aparente [min]				
			23,3	28,0	35,0	46,7	70,0
573	10	1:0,72	0,068	0,054	0,034	0,035	0,034
623	10	1:0,72	0,036	0,028	0,029	0,025	0,022
573	20	1:0,72	0,027	0,024	0,024	0,024	0,019
623	20	1:0,72	0,034	0,031	0,025	0,023	0,022
573	10	1:1,45	0,026	0,022	0,018	0,014	0,012
623	10	1:1,45	0,026	0,017	0,016	0,013	0,015
573	20	1:1,45	0,016	0,014	0,014	0,015	0,012
623	20	1:1,45	0,680	0,660	0,657	0,631	0,643

Tabela 4.4. Concentrações molares de FFA calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:MeOH]	Concentração molar FFA [mol L <sup>-1</sup> ]				
			Tempo de residência aparente [min]				
			23,3	28,0	35,0	46,7	70,0
573	10	1:0,72	0,741	0,626	0,495	0,464	0,453
623	10	1:0,72	0,468	0,403	0,398	0,349	0,326
573	20	1:0,72	0,396	0,369	0,367	0,344	0,331
623	20	1:0,72	0,389	0,365	0,363	0,345	0,327
573	10	1:1,45	0,330	0,299	0,282	0,248	0,232
623	10	1:1,45	0,291	0,289	0,262	0,259	0,245
573	20	1:1,45	0,280	0,230	0,198	0,205	0,196
623	20	1:1,45	0,212	0,191	0,194	0,180	0,170

Tabela 4.5. Concentrações molares de FAEE calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	Concentração molar FAEE [mol L <sup>-1</sup> ]				
			Tempo de residência aparente [min]				
			23,3	28,0	35,0	46,7	70,0
573	10	1:1,04	0,550	0,564	0,583	0,587	0,607
623	10	1:1,04	0,575	0,602	0,607	0,639	0,641
573	20	1:1,04	0,605	0,612	0,707	0,720	0,735
623	20	1:1,04	0,563	0,606	0,748	0,632	0,502
573	10	1:2,08	0,360	0,379	0,387	0,393	0,482
623	10	1:2,08	0,297	0,357	0,359	0,437	0,518
573	20	1:2,08	0,419	0,443	0,469	0,489	0,520
623	20	1:2,08	0,310	0,337	0,562	0,484	0,453

Tabela 4.6. Concentrações molares de TAG calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	Concentração molar TAG [mol L <sup>-1</sup> ]				
			Tempo de residência aparente [min]				
			23,3	28,0	35,0	46,7	70,0
573	10	1:1,04	0,044	0,037	0,031	0,031	0,029
623	10	1:1,04	0,032	0,030	0,025	0,022	0,020
573	20	1:1,04	0,034	0,029	0,026	0,019	0,018
623	20	1:1,04	0,033	0,029	0,025	0,016	0,012
573	10	1:2,08	0,022	0,020	0,015	0,012	0,011
623	10	1:2,08	0,027	0,022	0,018	0,012	0,010
573	20	1:2,08	0,016	0,014	0,012	0,010	0,009
623	20	1:2,08	0,023	0,020	0,012	0,011	0,010

Tabela 4.7. Concentrações molares de FFA calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	Concentração molar FFA [mol L <sup>-1</sup> ]				
			Tempo de residência aparente [min]				
			23,3	28,0	35,0	46,7	70,0
573	10	1:1,04	0,458	0,430	0,403	0,400	0,385
623	10	1:1,04	0,409	0,390	0,379	0,361	0,324
573	20	1:1,04	0,387	0,369	0,311	0,293	0,250
623	20	1:1,04	0,418	0,387	0,321	0,297	0,297
573	10	1:2,08	0,272	0,245	0,222	0,192	0,165
623	10	1:2,08	0,310	0,274	0,253	0,200	0,154
573	20	1:2,08	0,228	0,186	0,165	0,150	0,125
623	20	1:2,08	0,292	0,252	0,152	0,127	0,128

Tabela 4.8. Concentrações molares de FAEE calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	Concentração molar FAEE [mol L <sup>-1</sup> ]				
			Tempo de residência aparente [min]				
			23,3	28,0	35,0	46,7	70,0
573	10	1:1,04	0,588	0,581	0,593	0,610	0,604
623	10	1:1,04	0,517	0,557	0,573	0,598	0,641
573	20	1:1,04	0,594	0,644	0,672	0,688	0,716
623	20	1:1,04	0,711	0,771	0,646	0,617	0,582
573	10	1:2,08	0,241	0,239	0,232	0,318	0,347
623	10	1:2,08	0,231	0,226	0,273	0,287	0,343
573	20	1:2,08	0,295	0,286	0,284	0,368	0,289
623	20	1:2,08	0,292	0,277	0,393	0,383	0,354

Tabela 4.9. Concentrações molares de TAG calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	Concentração molar TAG [mol L <sup>-1</sup> ]				
			Tempo de residência aparente [min]				
			23,3	28,0	35,0	46,7	70,0
573	10	1:1,04	0,027	0,022	0,021	0,019	0,015
623	10	1:1,04	0,034	0,026	0,023	0,020	0,016
573	20	1:1,04	0,027	0,023	0,020	0,016	0,014
623	20	1:1,04	0,017	0,017	0,013	0,014	0,012
573	10	1:2,08	0,029	0,027	0,023	0,019	0,016
623	10	1:2,08	0,030	0,028	0,024	0,020	0,017
573	20	1:2,08	0,024	0,024	0,020	0,018	0,015
623	20	1:2,08	0,025	0,025	0,019	0,015	0,013

Tabela 4.10. Concentrações molares de FFA calculadas para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	Concentração molar FFA [mol L <sup>-1</sup> ]				
			Tempo de residência aparente [min]				
			23,3	28,0	35,0	46,7	70,0
573	10	1:1,04	0,365	0,351	0,342	0,328	0,319
623	10	1:1,04	0,418	0,388	0,343	0,338	0,325
573	20	1:1,04	0,361	0,322	0,279	0,252	0,245
623	20	1:1,04	0,274	0,228	0,215	0,228	0,210
573	10	1:2,08	0,331	0,325	0,312	0,264	0,242
623	10	1:2,08	0,326	0,318	0,278	0,266	0,236
573	20	1:2,08	0,291	0,282	0,268	0,245	0,216
623	20	1:2,08	0,294	0,278	0,219	0,205	0,209

### 4.3.2. Implementação da solução do modelo cinético no MATLAB

Com o intuito de facilitar visualização e implementação da rotina de programação no MATLAB, as Equações 4.15, 4.16 e 4.17 foram reescritas da seguinte forma:

$$\frac{dy_1}{dt} = -x_1 \cdot m^3 y_1 + x_2 (n - y_2) \cdot y_3^3 \quad (4.23)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = -x_3 \cdot m \cdot y_2 + x_4 (p - y_2) \cdot y_3 \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{dy_3}{dt} = & 3x_1 \cdot m^3 y_1 - 3x_2 (n - y_2) \cdot y_3^3 \\ & + x_3 \cdot m \cdot y_2 - x_4 (p - y_2) \cdot y_3 \end{aligned} \quad (4.25)$$



Sendo que:  $y_1 = C_{TAG}$  ;  $y_2 = C_{FFA}$  ;  $y_3 = C_{FAAE}$   
 $x_1 = k_{TE1}$  ;  $x_2 = k_{TE2}$  ;  $x_3 = k_{E1}$  ;  $x_4 = k_{E2}$   
 $m = C_{ROH,o}$  ;  $n = C_{TAG,o}$  ;  $p = C_{H2O,o} + C_{FAA,o}$

O código implementado no MATLAB foi escrito em diversas funções, separadas segundo os passos requeridos para o cálculo e ajuste dos parâmetros cinéticos.

O primeiro passo foi escrever uma função que proporcione o sistema de equações diferenciais do modelo, função `mModelo`.

```
mModelo.m
01 function dy = mModelo(t, y, x)
02 %% Parâmetros constantes:
03 %m=C_ROHO; n=C_TAGO; p=C_H2Oo+C_FFao
04 m = 12.125; n = 0.053; p = 0.674;
05 %% Variáveis modelo:
06 %y(1)=C_TAG; y(2)=C_FFA; y(3)=C_FAAE
07 %% Parâmetros ajustáveis:
08 %x(1)=k_TE1; x(2)=k_TE2; x(3)=k_E1; x(4)=k_E2
09 %% Sistema de equações diferenciais não lineares de primeira ordem
10 dy = [-x(1)*(m^3)*y(1) + x(2)*(n-y(1))*(y(3)^3);
11       -x(3)*m*y(2) + x(4)*(p-y(2))*y(3);
12       3*x(1)*(m^3)*y(1) - 3*x(2)*(n-y(1))*(y(3)^3) ...
13       + x(3)*m*y(2) - x(4)*(p-y(2))*y(3)];
```

Nesta função, as variáveis e parâmetros do modelo foram definidos segundo apresentado nas Equações 4.23, 4.24 e 4.25. Os valores dos parâmetros constantes  $m$ ,  $n$  e  $p$  dependem dos valores iniciais das concentrações molares dos compostos da mistura em cada sistema reacional.

A seguir foram desenvolvidas duas funções para o armazenamento dos dados experimentais; uma para as concentrações molares das variáveis do modelo ( $C_{TAG}$ ;  $C_{FFA}$ ;  $C_{FAAE}$ ), função `mDados`, e outra para o tempo de residência aparente, função `mTempo`.

```
mDados.m
01 function dados = mDados()
02 %623K, 10MPa, 1:2.08, 0%água
03 dados = [0.053 0.027 0.022 0.018 0.012 0.010 ... C(TAG)
04          0.540 0.310 0.274 0.253 0.200 0.154 ... C(FFA)
05          0.000 0.297 0.357 0.359 0.437 0.518]; ... C(FAAE)
```

```
mTempo.m
01 function tempo = mTempo()
02 tempo = [0 23.3 28.0 35.0 46.7 70.0];
```

Em seguida foi desenvolvida a função `mSim`, que foi usada para solucionar o sistema de equações do modelo e apresentar a solução gráfica mostrando na mesma figura as curvas cinéticas construídas com os valores preditos e os valores obtidos experimentalmente. Para a execução desta função são requeridos, como dados de entrada, os valores dos parâmetros cinéticos ( $x_1; x_2; x_3; x_4$ ). O *solver* “ode15s” foi usado para obter a solução das equações diferenciais ordinárias no intervalo de tempo de 0 a 70 minutos (maior tempo de residência aparente testado).

```

mSim.m
01 function [] = mSim(x)
02 % Valores Preditos
03 dados = mDados();
04 [t, y] = ode15s(@(t, y)mModelo(t, y, abs(x)), ...
05               [0 70], ...
06               [dados(1); dados(7); dados(13)]);
07 % Valores Reais
08 tempo = mTempo();
09 for i = 1:6,
10     time(i) = tempo(i);
11     zTAG(i) = dados(i);
12     zFFA(i) = dados(i+6);
13     zFAAE(i) = dados(i+12);
14 end
15 % Solução gráfica do modelo
16 figure(2);
17 clf;
18 plot(t, y, 'LineWidth', 2);
19 hold on;
20 plot(time, zTAG, 'bo');
21 plot(time, zFFA, 'go');
22 plot(time, zFAAE, 'ro');

```

Posteriormente, a função `mObj` foi escrita para calcular o valor da função objetivo que deveria ser minimizada. Com esta função foram calculados os valores das variáveis do modelo correspondentes aos mesmos tempos de residência aparente dos valores experimentais, com os quais foi calculado o valor da soma dos erros ao quadrado (função objetivo). Os dados de entrada para a execução desta função são os valores dos parâmetros cinéticos ( $x_1; x_2; x_3; x_4$ ). Nesta função também foram calculados os valores de RMSE das três variáveis do modelo.

```

mObj.m
01 function obj = mObj(x)
02 % Valores Preditos
03 dados = mDados();
04 tempo = mTempo();
05 [t, y] = ode15s(@(t, y)mModelo(t, y, abs(x)), ...
06               tempo, ...
07               [dados(1); dados(7); dados(13)]);
08 % Valores Reais
09 for i = 1:6,
10     time(i) = tempo(i);
11     zTAG(i) = dados(i);
12     zFFA(i) = dados(i+6);
13     zFAAE(i) = dados(i+12);
14     yTAG(i) = y(i);
15     yFFA(i) = y(i+6);
16     yFAAE(i) = y(i+12);
17 end
18 % Soma dos erros ao quadrado (SSE)
19 obj=sum((zTAG-yTAG).^2)+sum((zFFA-yFFA).^2)+sum((zFAAE-yFAAE).^2);
20 % Raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE)
21 disp(['(RMSE_FFAE) ' num2str(sqrt(sum((zFAAE-yFAAE).^2)/6),8) ...
22       '(RMSE_FFA) ' num2str(sqrt(sum((zFFA-yFFA).^2)/6),8) ...
23       '(RMSE_TAG) ' num2str(sqrt(sum((zTAG-yTAG).^2)/6),8)]);

```

Finalmente, foi desenvolvida a função `mPlot` encarregada de calcular os parâmetros cinéticos ( $x_1$ ;  $x_2$ ;  $x_3$ ;  $x_4$ ) que minimizariam a função objetivo e de apresentar a solução gráfica do modelo. Os parâmetros cinéticos foram calculados mediante a minimização da função objetivo usando a função “`fminsearch`” mediante um processo iterativo, onde os valores dos parâmetros cinéticos foram recalculados a cada execução da função `mObj` até obter uma resposta que satisfaça o critério de tolerância, que foi definido como sendo igual a  $1,0 \times 10^{-6}$ .

Os valores iniciais foram baseados em trabalhos da literatura. Song *et al.* (2008) estudaram a cinética da transesterificação do óleo refinado de palma com metanol em condições supercríticas considerando a reação como irreversível, de pseudo-segunda ordem e etapa única (reação global), eles obtiveram valores da constante cinética de transesterificação direta com ordem de grandeza de  $10^{-5}$  e  $10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . Alenezì *et al.* (2010) estudaram a cinética de esterificação de uma mistura de FFA (ácido oleico majoritário, 88%) com metanol em condições supercríticas considerando a reação como reversível e de segunda ordem, eles reportaram valores das constantes cinéticas de esterificação direta com ordem de grandeza de  $10^{-1}$  e  $10^{-2} \text{ min}^{-1}$  e de esterificação inversa com ordem de grandeza de  $10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

```

mPlot.m
01 clear all; close all; clc
02 %% Solução numérica usando fminsearch
03 options = optimset('PlotFcns', @optimplotfval, ...
04                   'TolX', 1e-6, ...
05                   'Display', 'iter');
06 x = [0.00001 0.000001 0.01 0.001];
07 [x, fval] = fminsearch(@mObj, x, options);
08 disp(['(fval)(x) ' num2str([fval x], 8)]);
09 mSim(x);
10 %% Solução gráfica
11 x1 = abs(x(1))/100:abs(x(1))/100:abs(x(1))*10;
12 x2 = abs(x(2))/100:abs(x(2))/100:abs(x(2))*10;
13 x3 = abs(x(3))/100:abs(x(3))/100:abs(x(3))*10;
14 x4 = abs(x(4))/100:abs(x(4))/100:abs(x(4))*10;
15 for i = 1:1000,
16     e = [x1(i) abs(x(2)) abs(x(3)) abs(x(4))];
17     x1obj(i) = mObj(e);
18     e = [abs(x(1)) x2(i) abs(x(3)) abs(x(4))];
19     x2obj(i) = mObj(e);
20     e = [abs(x(1)) abs(x(2)) x3(i) abs(x(4))];
21     x3obj(i) = mObj(e);
22     e = [abs(x(1)) abs(x(2)) abs(x(3)) x4(i)];
23     x4obj(i) = mObj(e);
24 end
25 % Parâmetros x(1) e x(2) ...(k_TE1 e k_TE2)
26 figure(3);
27 clf;
28 pa1 = line(x1, x1obj, ...
29           'Color', 'b');
30 ax1 = gca;
31 ax2 = axes('Position', get(ax1, 'Position'), ...
32           'XAxisLocation', 'top', ...
33           'YAxisLocation', 'right');
34 pa2 = line(x2, x2obj, ...
35           'Color', 'k');
36 % Parâmetros x(3) e x(4) ...(k_E1 e k_E2)
37 figure(4);
38 clf;
39 pa3 = line(x3, x3obj, ...
40           'Color', 'g');
41 ax3 = gca;
42 ax4 = axes('Position', get(ax3, 'Position'), ...
43           'XAxisLocation', 'top', ...
44           'YAxisLocation', 'right');
45 pa2 = line(x2, x2obj, ...
46           'Color', 'k');

```

Com base nestas referências e considerando que as reações diretas seriam favorecidas sobre as inversas, os valores iniciais dos parâmetros cinéticos foram definidos como:

$$\begin{aligned}
 x_{1,o} &= 1,0 \times 10^{-5} \\
 x_{2,o} &= 1,0 \times 10^{-6} \\
 x_{3,o} &= 1,0 \times 10^{-2} \\
 x_{4,o} &= 1,0 \times 10^{-3}
 \end{aligned}$$

Com os valores dos parâmetros cinéticos ajustados, a função mSim deveria ser executada apresentando as curvas cinéticas das variáveis do modelo (valores preditos) junto aos valores experimentais. Além disso, foi implementada a verificação gráfica da minimização da função objetivo. Para isto, deveriam ser construídas figuras da função objetivo em função dos parâmetros cinéticos. Cada parâmetro foi avaliado separadamente em um intervalo compreendido desde o valor calculado com fminsearch diminuído em duas ordens de grandeza até o mesmo valor calculado com fminsearch aumentado em uma ordem de grandeza.

#### 4.3.3. Solução do modelo cinético

A solução do modelo cinético proposto nesta tese para a reação do óleo de polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas foi realizado no MATLAB com a programação apresentada no item anterior. Para cada grupo de dados, a função objetivo foi minimizada, os valores dos parâmetros foram calculados e a solução gráfica do modelo foi apresentada.

A continuação é apresentada a sequência passo a passo dos resultados obtidos. Esta exemplificação foi realizada usando os dados das reações conduzidas na temperatura de 623 K, pressão de 10 MPa, razão mássica óleo:etanol de 1:2,08 e sem adição de água ao álcool. Primeiro foram inseridos os dados experimentais calculados dos tempos de residência aparente e das variáveis  $C_{TAG}$ ,  $C_{FFA}$  e  $C_{FAEE}$  correspondentes à condição reacional avaliada, nas funções mTempo e mDados, respectivamente. No caso deste exemplo:

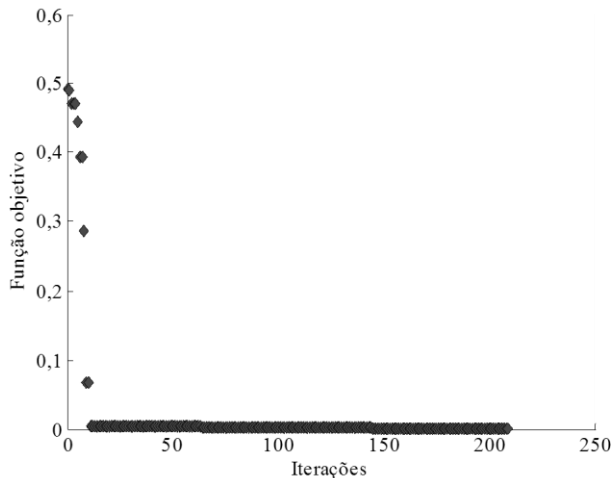
$t$	[min]	= 0,0	23,3	28,0	35,0	46,7	70,0
$C_{TAG}$	[mol L <sup>-1</sup> ]	= 0,053	0,027	0,022	0,018	0,012	0,010
$C_{FFA}$	[mol L <sup>-1</sup> ]	= 0,540	0,310	0,274	0,253	0,200	0,154
$C_{FAEE}$	[mol L <sup>-1</sup> ]	= 0,000	0,297	0,357	0,359	0,437	0,518

Em seguida, os valores dos parâmetros constantes  $m$ ,  $n$  e  $p$  foram calculados e inseridos na função mModelo.m. Os dados correspondentes à condição reacional avaliada foram obtidos da Tabela 4.1.

$$\begin{aligned} m &= C_{ROH,o} \\ &= 12,125 \\ n &= C_{TAG,o} \\ &= 0,053 \\ p &= C_{H2O,o} + C_{FFA,o} \\ &= 0,674 \end{aligned}$$

Com os dados de entrada definidos a função mPlot foi executada. A Figura 4.1 foi gerada apresentando a evolução do processo iterativo até alcançar o valor final da função objetivo,  $obj = 1,36 \times 10^{-3}$ . Este valor foi alcançado após 209 iterações, no entanto, como observado na figura, a convergência até valores próximos do valor final foi relativamente rápida restando unicamente atingir o critério de tolerância ( $1,0 \times 10^{-6}$ ) para terminar o processo iterativo.

Figura 4.1. Evolução dos valores da função objetivo na minimização realizada pela função fminsearch. Condições de reação: 623 K, 10 MPa, 1:2,08 razão mássica óleo:etanol.



Os valores dos parâmetros cinéticos ajustados com esta solução iterativa foram:

$$x_1 = 1,33 \times 10^{-5}$$

$$x_2 = 5,99 \times 10^{-7}$$

$$x_3 = 2,06 \times 10^{-3}$$

$$x_4 = 9,86 \times 10^{-3}$$

As Figuras 4.2 e 4.3 foram construídas para verificar graficamente o valor de mínimo da função objetivo, calculado com `fminsearch`. Como não é possível apresentar uma figura em quatro dimensões, as figuras foram construídas variando um parâmetro de cada vez e deixando os outros três fixos. Os diagramas dos parâmetros cinéticos da reação de transesterificação ( $x_1$  e  $x_2$ ) estão apresentados na Figura 4.2 e, de modo similar, os da reação de esterificação ( $x_3$  e  $x_4$ ) na Figura 4.3.

Figura 4.2. Verificação gráfica da minimização da função objetivo avaliando os parâmetros cinéticos da reação de transesterificação,  $x_1$  ( $k_{TE1}$ ) e  $x_2$  ( $k_{TE2}$ ). Condições de reação: 623 K, 10 MPa, 1:2,08 razão mássica óleo:etanol.

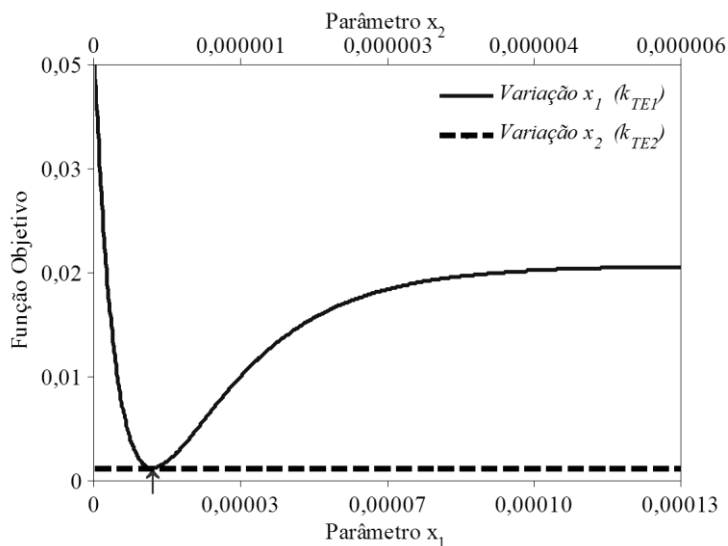
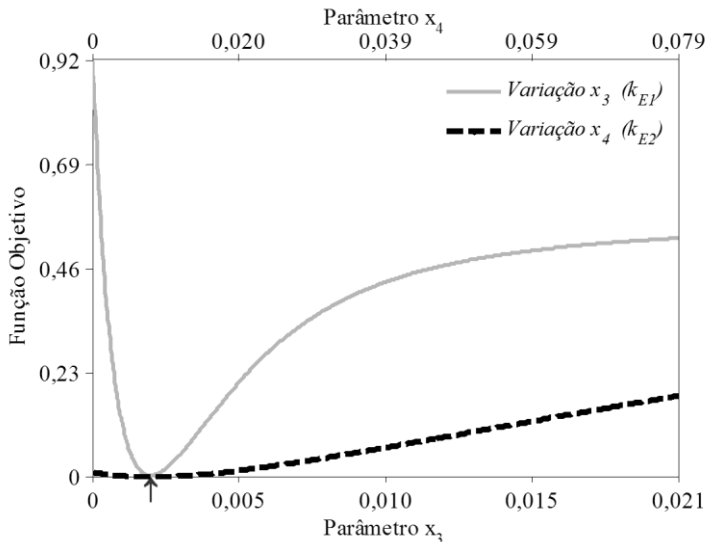


Figura 4.3. Verificação gráfica da minimização da função objetivo avaliando os parâmetros cinéticos da reação de esterificação,  $x_3$  ( $k_{E1}$ ) e  $x_4$  ( $k_{E2}$ ). Condições de reação: 623 K, 10 MPa, 1:2,08 razão mássica óleo:etanol.



Os valores calculados pela função `fminsearch` foram apontados com setas e é possível observar que estes pontos coincidiram com os pontos mínimos das curvas da função objetivo construídas para cada parâmetro. Estas figuras também mostram qualitativamente a influência dos parâmetros cinéticos na função objetivo. Os parâmetros  $x_1$  e  $x_3$  (parâmetros das reações diretas,  $k_{TE1}$  e  $k_{E1}$ ) tem maior influência sobre o valor da função objetivo que os parâmetros  $x_2$  e  $x_4$  (parâmetros das reações inversas,  $k_{TE2}$  e  $k_{E2}$ ).

Com os parâmetros cinéticos determinados, a função `mSim` solucionou o sistema de equações do modelo e gerou a Figura 4.4 apresentando as curvas cinéticas das concentrações molares de TAG, FFA e FAEE. Estas curvas foram apresentadas junto aos valores reais das variáveis estudadas.



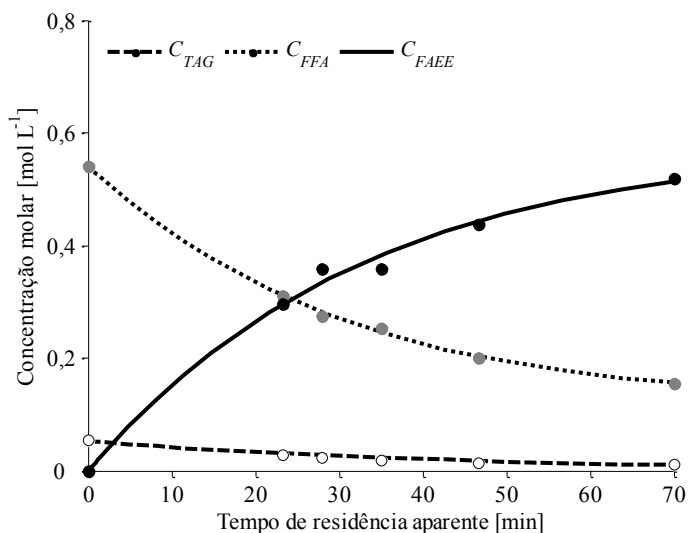
O desvio dos valores preditos pelo modelo foi avaliado mediante o cálculo do RMSE para cada variável, no caso da condição exemplificada foram obtidos os seguintes resultados:

$$\text{RMSE}_{TAG} = 0,004 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{RMSE}_{FFA} = 0,004 \text{ mol L}^{-1}$$

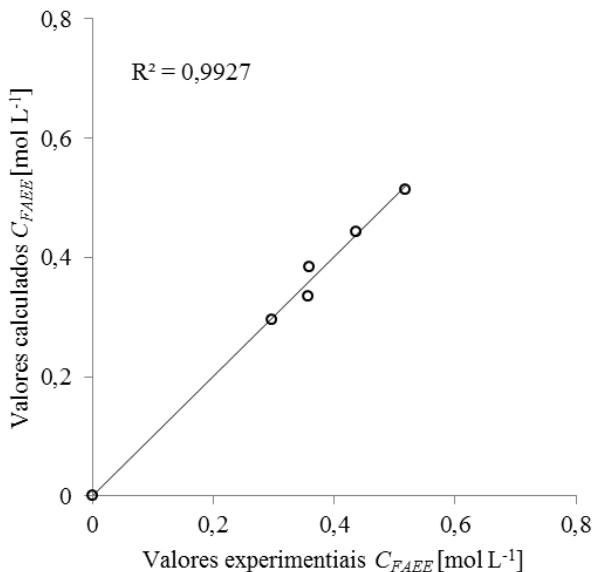
$$\text{RMSE}_{FAEE} = 0,014 \text{ mol L}^{-1}$$

Figura 4.4. Solução gráfica do modelo cinético da reação do óleo de polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação: 623 K, 10 MPa, 1:2,08 razão mássica óleo:etanol. [○] Valores reais, [—] Modelo.



Adicionalmente, os valores das concentrações molares dos ésteres calculados pelo modelo cinético foram comparados com os valores experimentais, os dados deste exemplo estão apresentados na Figura 4.5. O valor do coeficiente de determinação foi usado como indicador para avaliar a predição feita pelo modelo cinético para os dados de concentração molar de ésteres. No caso aqui citado, observa-se que o valor do coeficiente é muito próximo de 1 ( $R^2 = 0,9927$ ), isto indica uma boa estimativa dos valores calculados pelo modelo para a condição apresentada.

Figura 4.5. Comparação entre os valores experimentais e calculados da concentração molar de FAEE correspondente à reação do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação: 623 K, 10 MPa, 1:2,08 razão mássica óleo:etanol.



#### 4.3.4. Parâmetros cinéticos e curvas da cinética de reação

Os resultados obtidos com a aplicação do modelo cinético em todas as condições estudadas estão apresentados a seguir. Os resultados detalhados, como mostrado no item anterior, estão incluídos no Anexo C desta tese. Os valores dos parâmetros cinéticos da reação do óleo de polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas estão resumidos nas Tabelas 4.11, 4.12 e 4.13. Os resultados apresentados em cada tabela foram agrupados em função dos sistemas reacionais examinados:

- Parâmetros cinéticos calculados para as reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas (Tabela 4.11);
- Parâmetros cinéticos calculados para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas (Tabela 4.12);

- Parâmetros cinéticos calculados para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool (Tabela 4.13).

Tabela 4.11. Valores dos parâmetros cinéticos calculados para as reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:MeOH]	$x_1 = k_{TE1}^*$	$x_2 = k_{TE2}^*$	$x_3 = k_{EI}^{**}$	$x_4 = k_{E2}^{**}$
573	10	1:0,72	$1,16 \times 10^{-5}$	$7,05 \times 10^{-6}$	$1,52 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-2}$
623	10	1:0,72	$1,64 \times 10^{-5}$	$3,56 \times 10^{-6}$	$3,93 \times 10^{-3}$	$2,44 \times 10^{-2}$
573	20	1:0,72	$2,43 \times 10^{-5}$	$7,38 \times 10^{-6}$	$5,17 \times 10^{-3}$	$2,86 \times 10^{-2}$
623	20	1:0,72	$5,15 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-4}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$1,13 \times 10^{-1}$
573	10	1:1,45	$1,36 \times 10^{-5}$	$5,38 \times 10^{-6}$	$3,29 \times 10^{-3}$	$3,77 \times 10^{-2}$
623	10	1:1,45	$2,00 \times 10^{-6}$	$1,08 \times 10^{-5}$	$4,60 \times 10^{-2}$	$6,24 \times 10^{-1}$
573	20	1:1,45	$1,89 \times 10^{-5}$	$2,72 \times 10^{-6}$	$4,44 \times 10^{-3}$	$3,47 \times 10^{-2}$
623	20	1:1,45	$1,24 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-2}$	$9,87 \times 10^{-2}$

\* Unidades [ $L^3 mol^{-3} min^{-1}$ ]; \*\* Unidades [ $L mol^{-1} min^{-1}$ ]

Tabela 4.12. Valores dos parâmetros cinéticos calculados para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	$x_1 = k_{TE1}^*$	$x_2 = k_{TE2}^*$	$x_3 = k_{EI}^{**}$	$x_4 = k_{E2}^{**}$
573	10	1:1,04	$3,15 \times 10^{-5}$	$3,53 \times 10^{-5}$	$4,96 \times 10^{-3}$	$4,98 \times 10^{-2}$
623	10	1:1,04	$3,09 \times 10^{-5}$	$6,25 \times 10^{-6}$	$5,34 \times 10^{-3}$	$4,18 \times 10^{-2}$
573	20	1:1,04	$3,59 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-6}$	$4,53 \times 10^{-3}$	$2,08 \times 10^{-2}$
623	20	1:1,04	$2,17 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-6}$	$6,11 \times 10^{-3}$	$4,35 \times 10^{-2}$
573	10	1:2,08	$1,08 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-6}$	$3,04 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-2}$
623	10	1:2,08	$1,33 \times 10^{-5}$	$5,99 \times 10^{-7}$	$2,06 \times 10^{-3}$	$9,86 \times 10^{-3}$
573	20	1:2,08	$1,60 \times 10^{-5}$	$7,14 \times 10^{-6}$	$4,06 \times 10^{-3}$	$2,54 \times 10^{-2}$
623	20	1:2,08	$1,19 \times 10^{-5}$	$5,69 \times 10^{-7}$	$2,97 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-2}$

\* Unidades [ $L^3 mol^{-3} min^{-1}$ ]; \*\* Unidades [ $L mol^{-1} min^{-1}$ ]

Tabela 4.13. Valores dos parâmetros cinéticos calculados para as reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% água ao álcool.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	$x_1 = k_{TE1}^*$	$x_2 = k_{TE2}^*$	$x_3 = k_{EI}^{**}$	$x_4 = k_{E2}^{**}$
573	10	1:1,04	$3,31 \times 10^{-5}$	$2,75 \times 10^{-5}$	$8,69 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-2}$
623	10	1:1,04	$3,34 \times 10^{-5}$	$3,16 \times 10^{-6}$	$4,96 \times 10^{-3}$	$8,10 \times 10^{-3}$
573	20	1:1,04	$4,15 \times 10^{-5}$	$7,70 \times 10^{-7}$	$5,84 \times 10^{-3}$	$6,29 \times 10^{-3}$
623	20	1:1,04	$1,77 \times 10^{-5}$	$5,21 \times 10^{-5}$	$2,73 \times 10^{-2}$	$2,81 \times 10^{-2}$
573	10	1:2,08	$9,03 \times 10^{-6}$	$1,69 \times 10^{-6}$	$1,91 \times 10^{-3}$	$4,29 \times 10^{-3}$
623	10	1:2,08	$6,88 \times 10^{-6}$	$6,03 \times 10^{-6}$	$2,09 \times 10^{-3}$	$4,84 \times 10^{-3}$
573	20	1:2,08	$7,65 \times 10^{-6}$	$1,90 \times 10^{-6}$	$3,62 \times 10^{-3}$	$9,43 \times 10^{-3}$
623	20	1:2,08	$1,14 \times 10^{-5}$	$2,25 \times 10^{-6}$	$3,21 \times 10^{-3}$	$5,99 \times 10^{-3}$

\* Unidades [ $L^3 mol^{-3} min^{-1}$ ]; \*\* Unidades [ $L mol^{-1} min^{-1}$ ]

Nestas tabelas observa-se que, como esperado, as ordens de grandeza dos parâmetros cinéticos das reações de esterificação ( $x_3$ ;  $x_4$ ) foram maiores que os das reações de transesterificação ( $x_1$ ;  $x_2$ ). Foi reportado que a esterificação de FFA teria uma taxa de reação maior que a transesterificação de TAG na presença de álcoois em condições supercríticas (KUSDIANA e SAKA, 2004; VIEITEZ *et al.*, 2012). Ao comparar os valores dos parâmetros cinéticos de cada reação foi observado que, no caso da transesterificação, a maioria dos parâmetros de reação direta ( $x_1$ ) foi maior que os de reação inversa ( $x_2$ ).

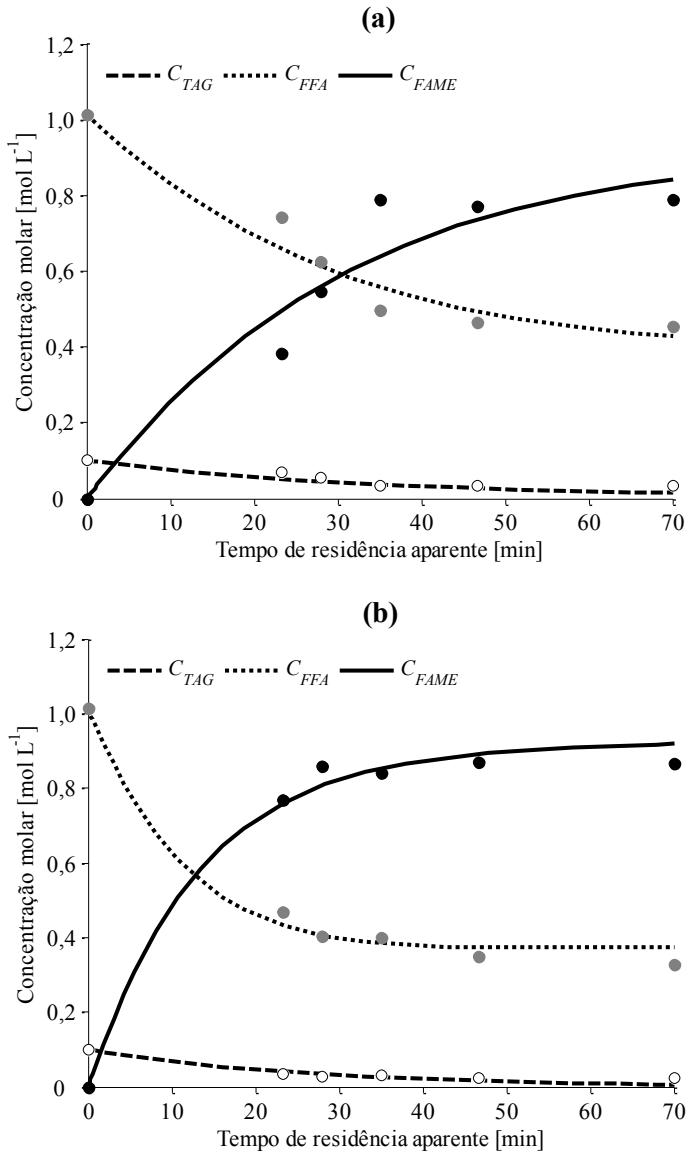
No entanto, no caso da esterificação, os parâmetros da reação inversa ( $x_4$ ) foram, todas as vezes, maiores que os de reação direta ( $x_3$ ). Esta tendência nos valores dos parâmetros cinéticos seria a resposta do modelo para ajustar os valores experimentais de concentração molar dos ésteres que, nos tempos de reação mais prolongados, tenderam a estabilizar e ainda diminuir apesar de ainda haver disponibilidade de compostos esterificáveis (TAG e FFA).

As Figuras 4.6 até 4.11 apresentam as curvas cinéticas de todas as reações estudadas. Nestas figuras estão mostradas, junto às curvas cinéticas preditas pelo modelo, os valores reais das concentrações molares de TAG, FFA e ésteres. As figuras foram agrupadas segundo os sistemas reacionais analisados nesta tese:

- Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas (Figuras 4.6 e 4.7);
- Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas (Figuras 4.8 e 4.9);
- Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool (Figuras 4.10 e 4.11).

Nas Figuras 4.6 a 4.11, pode ser observado que, de modo geral, os valores experimentais das concentrações molares dos ésteres, FFA e TAG foram bem ajustados pelo modelo proposto, isto indica que as considerações assumidas para o desenvolvimento do modelo cinético foram apropriadas. No entanto, a principal limitação desta proposta foi a impossibilidade de predizer a diminuição na concentração molar dos ésteres, observada em alguns experimentos onde a temperatura de reação foi 623 K e os tempos de residência aparente foram mais prolongados (Figuras 4.6d, 4.7b, 4.8d, 4.9d e 4.10d). Esta situação é contrária à tendência esperada, na qual a concentração dos ésteres deveria aumentar juntamente com o incremento da temperatura e do tempo de reação. Vieitez *et al.* (2010) identificaram o mesmo fenômeno que afetava o rendimento das reações de transesterificação de óleos vegetais com álcoois em condições supercríticas, eles indicaram que os compostos reacionais sofriam decomposição térmica, especialmente quando a temperatura de reação era de 623 K. Também indicaram que em tempos de reação prolongados o teor de ésteres seria favorecido pelo incremento da produção de ésteres e ao mesmo tempo seria limitado pela decomposição térmica de alguns compostos na mistura reacional.

Figura 4.6. Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo de polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Condições de reação: 1:0,72 razão mássica óleo:MeOH; (a) 573 K, 10 MPa; (b) 623 K, 10 MPa; (c) 573 K, 20 MPa; (d) 623 K, 20 MPa. [○] Valores reais, [—] Modelo.



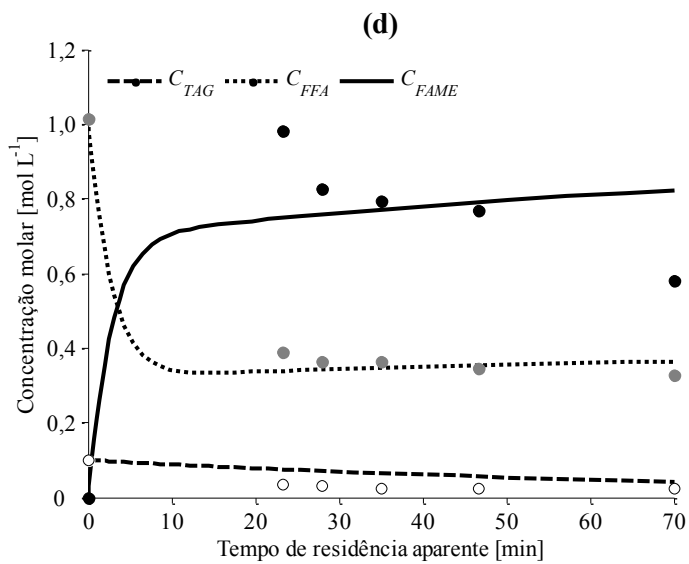
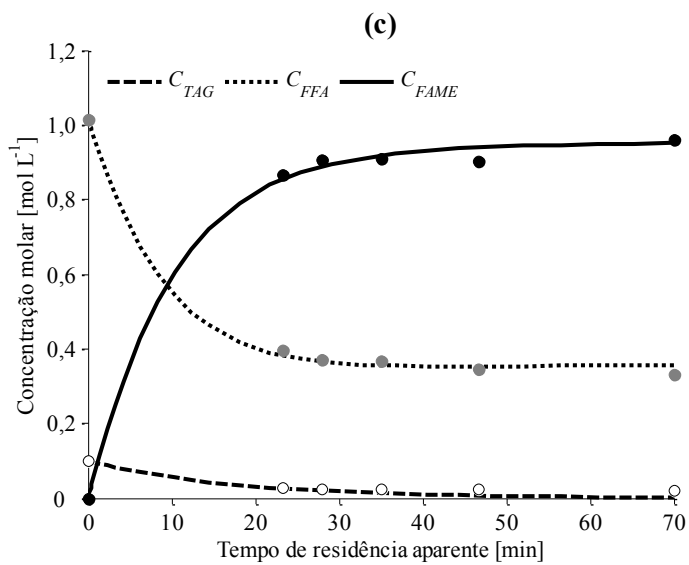
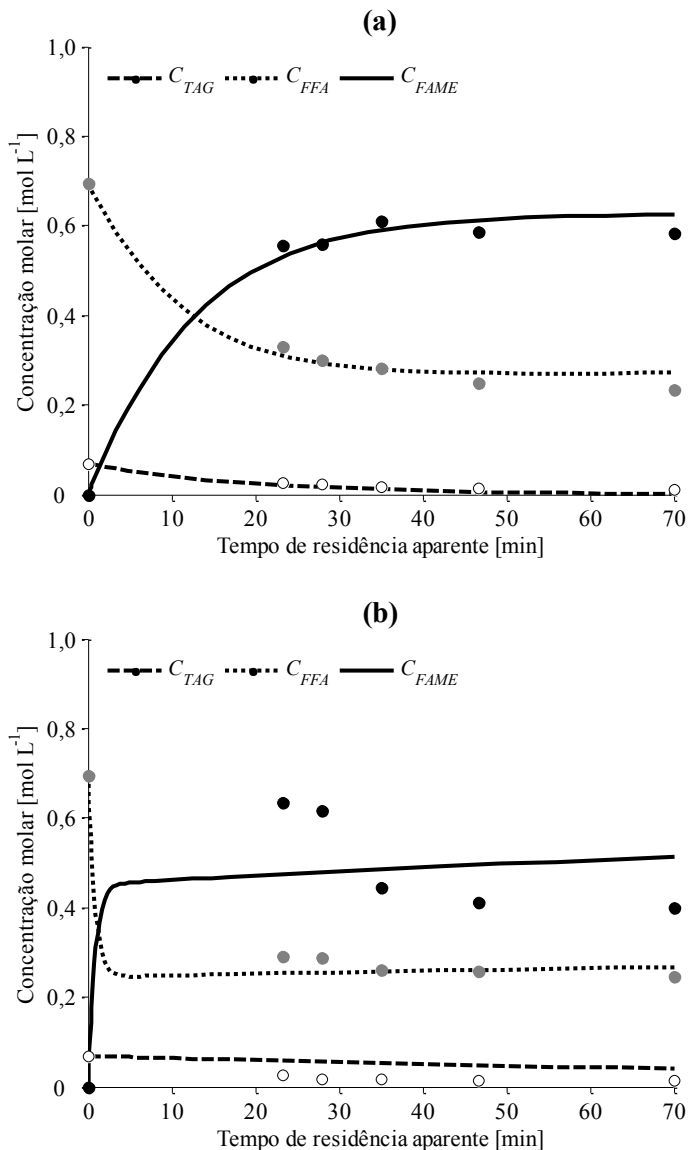


Figura 4.7. Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo de polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Condições de reação: 1:1,45 razão mássica óleo:MeOH; (a) 573 K, 10 MPa; (b) 623 K, 10 MPa; (c) 573 K, 20 MPa; (d) 623 K, 20 MPa. [○] Valores reais, [—] Modelo.





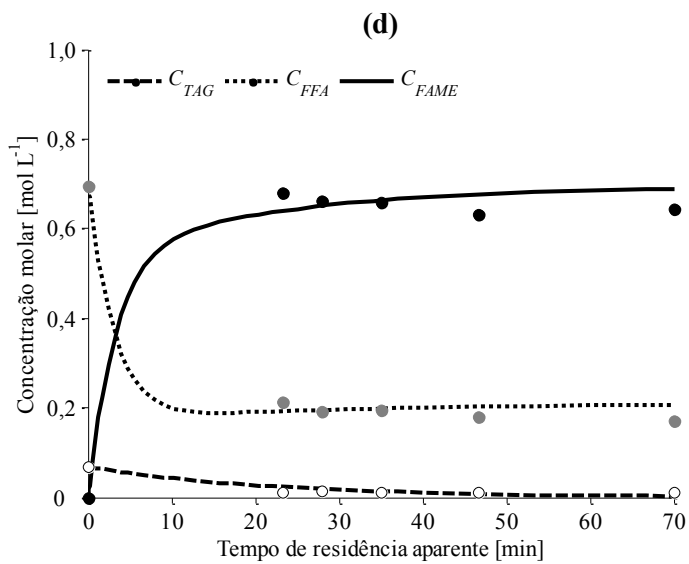
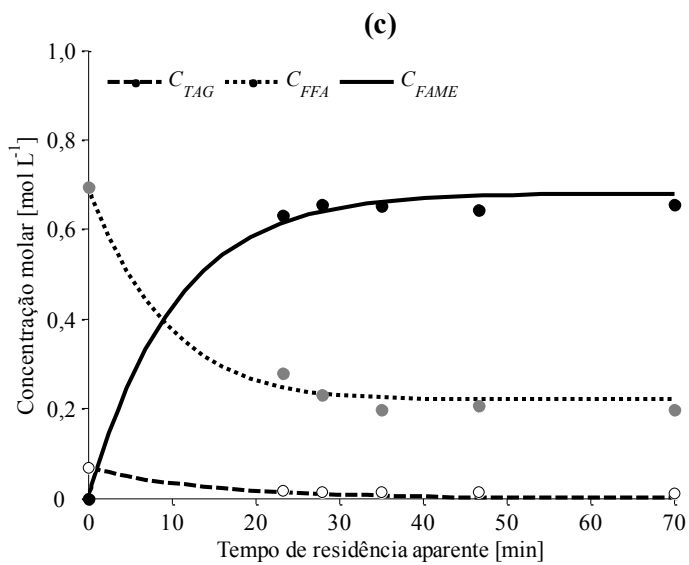
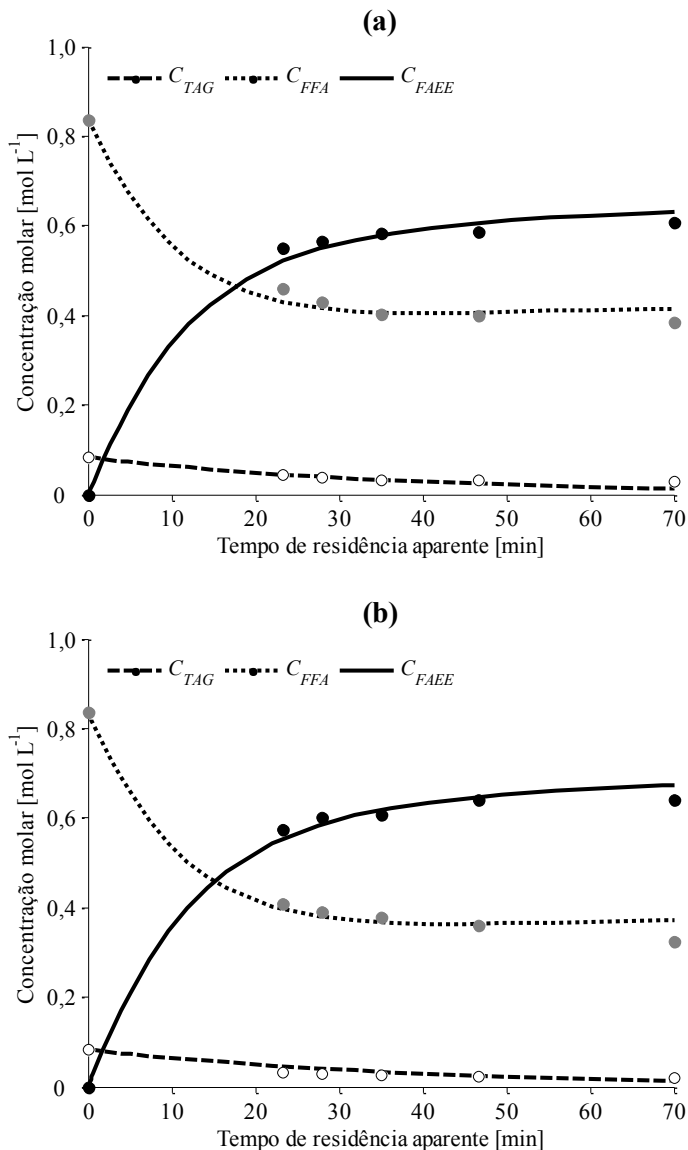


Figura 4.8. Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo de polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação: 1:1,04 razão mássica óleo:EtOH; (a) 573 K, 10 MPa; (b) 623 K, 10 MPa; (c) 573 K, 20 MPa; (d) 623 K, 20 MPa. [○] Valores reais, [—] Modelo.



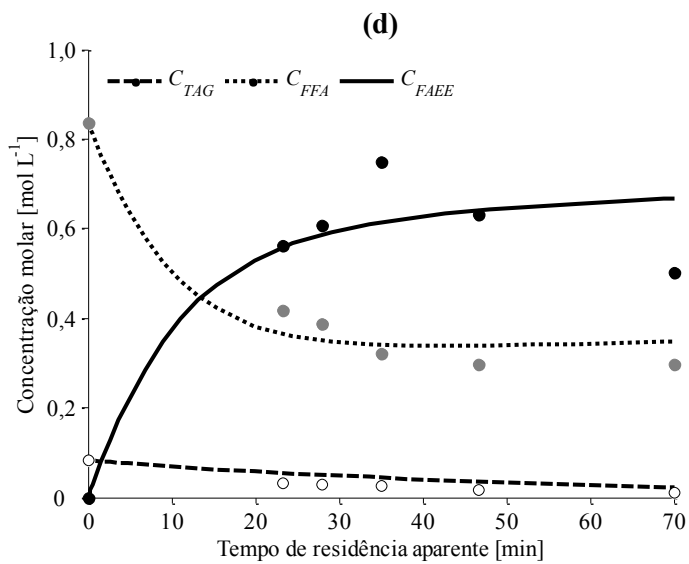
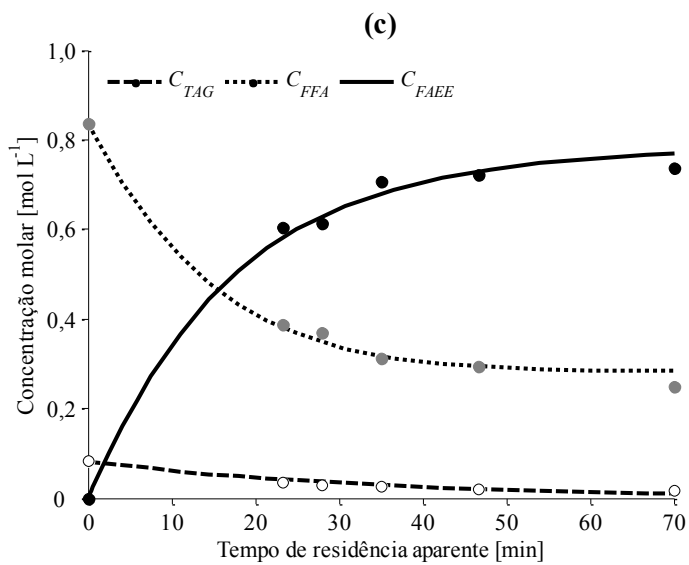
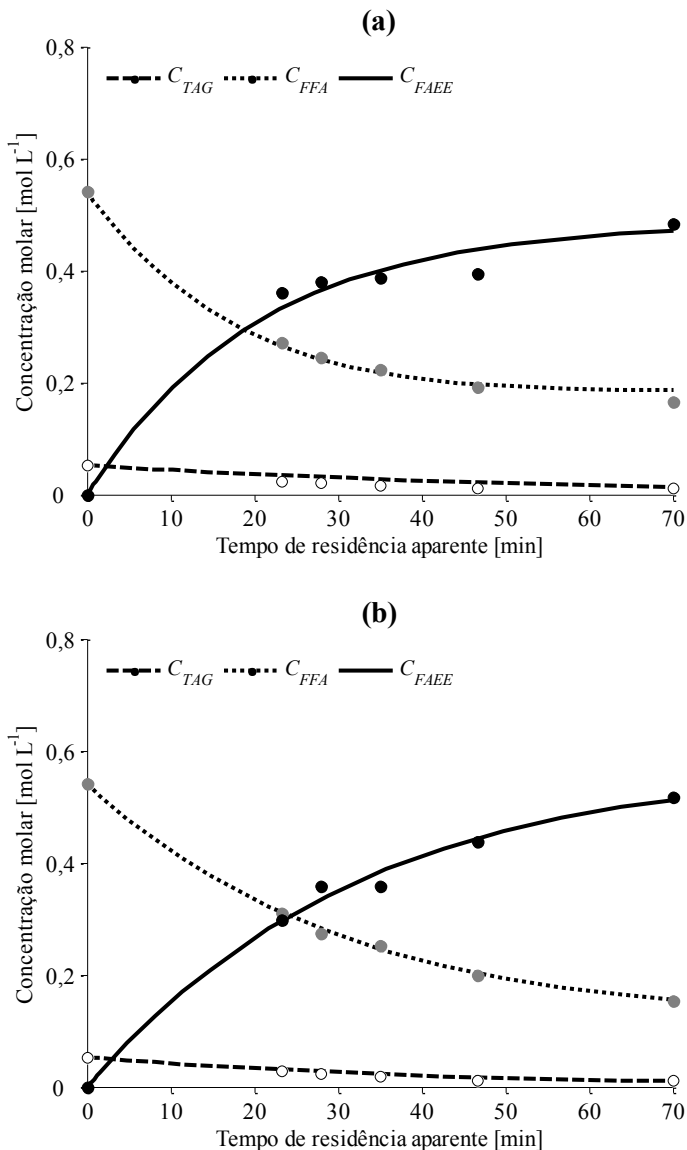


Figura 4.9. Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo de polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação: 1:2,08 razão mássica óleo:EtOH; (a) 573 K, 10 MPa; (b) 623 K, 10 MPa; (c) 573 K, 20 MPa; (d) 623 K, 20 MPa. [○] Valores reais, [—] Modelo.



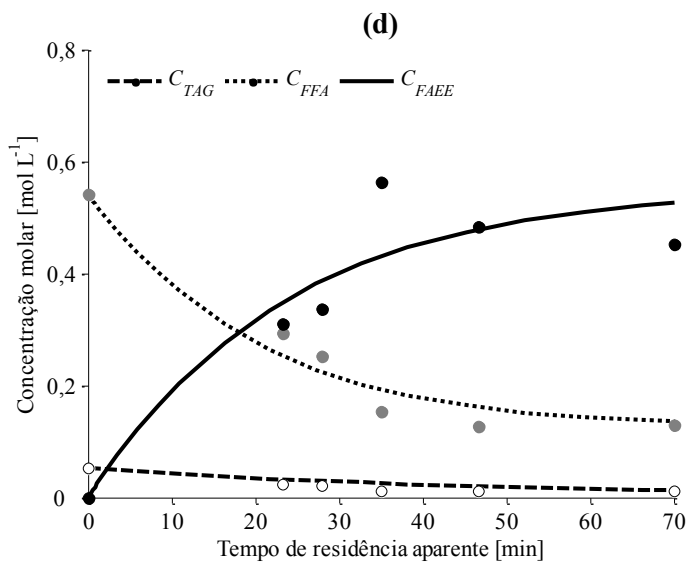
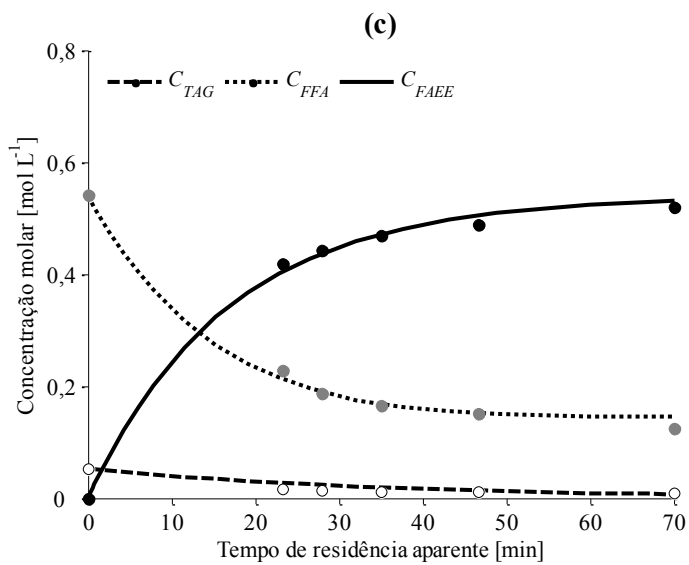
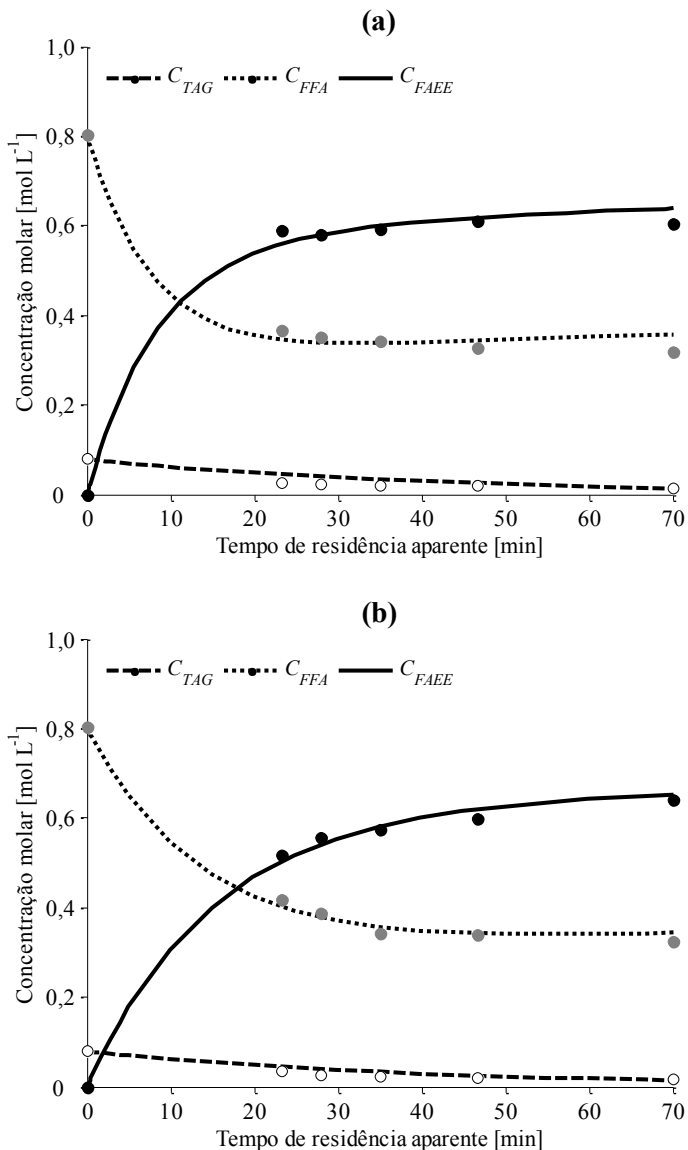


Figura 4.10. Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo de polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Condições de reação: 1:1,04 razão mássica óleo:EtOH; (a) 573 K, 10 MPa; (b) 623 K, 10 MPa; (c) 573 K, 20 MPa; (d) 623 K, 20 MPa. [○] Valores reais, [-] Modelo.



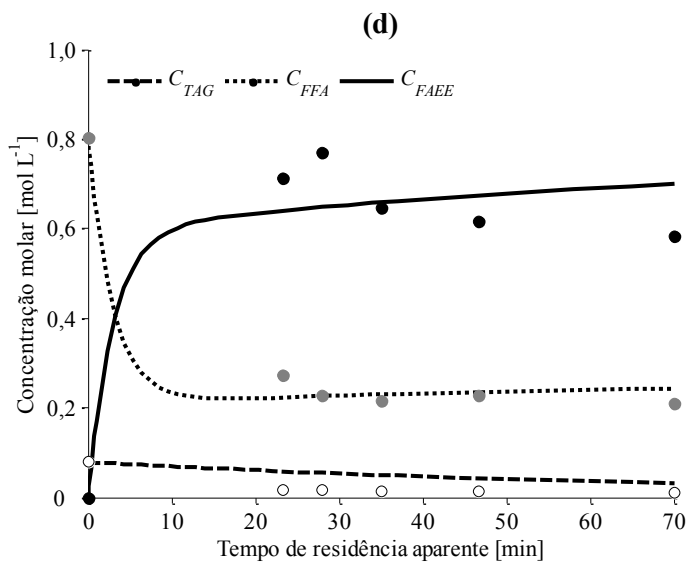
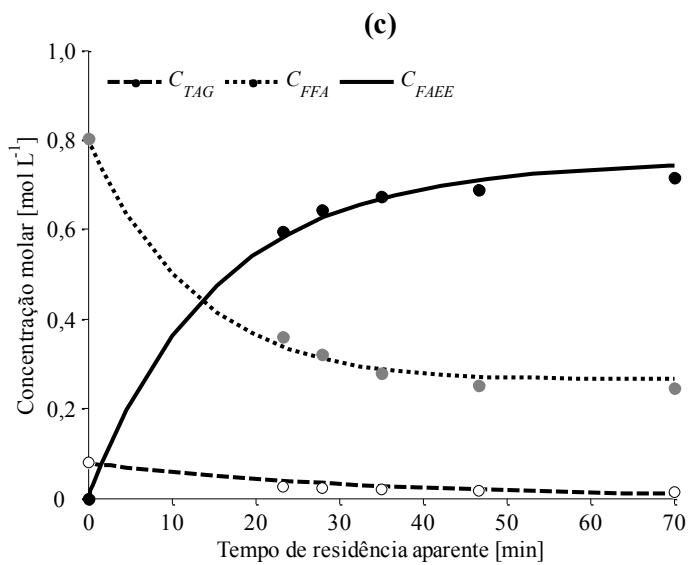
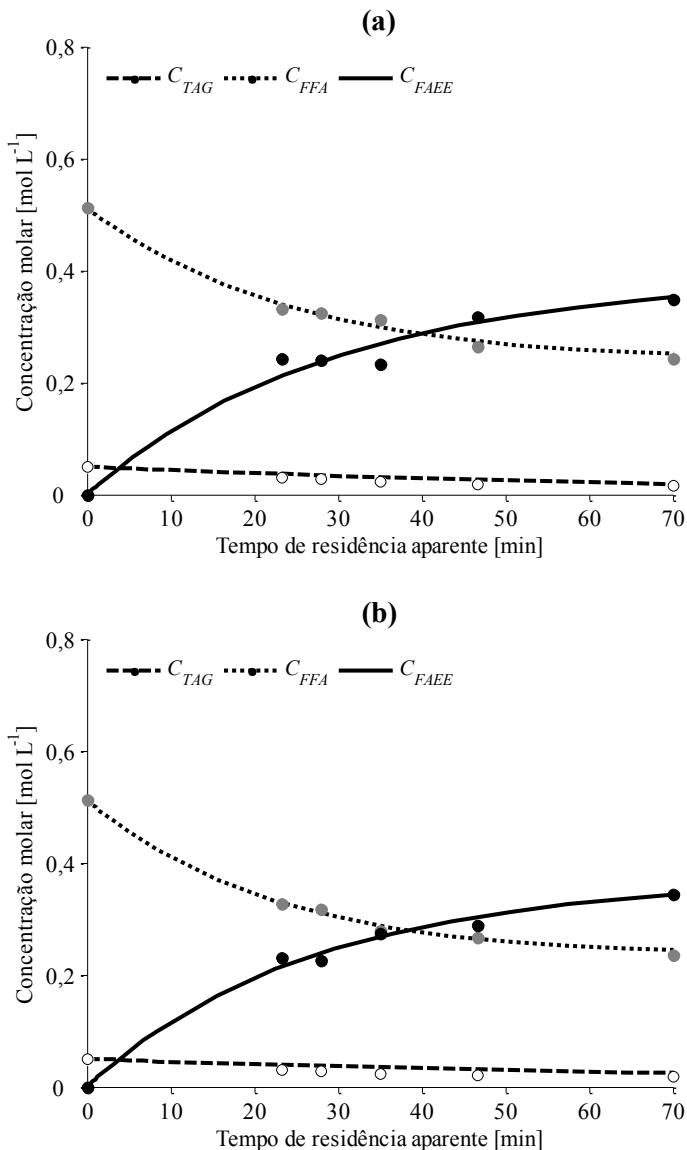
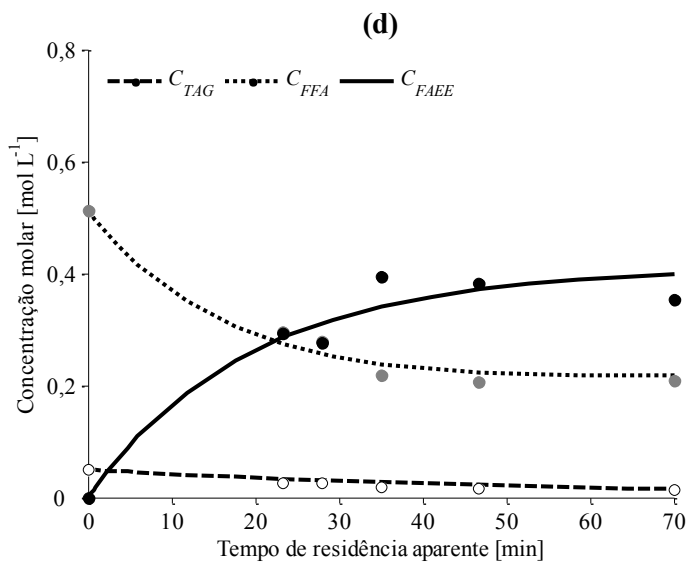
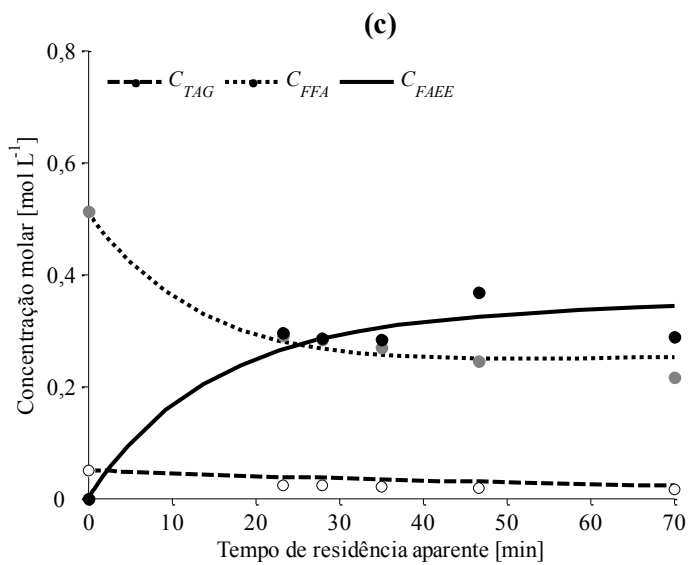


Figura 4.11. Soluções gráficas do modelo cinético da reação do óleo de polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Condições de reação: 1:2,08 razão mássica óleo:EtOH; (a) 573 K, 10 MPa; (b) 623 K, 10 MPa; (c) 573 K, 20 MPa; (d) 623 K, 20 MPa. [○] Valores reais, [—] Modelo.







A avaliação dos desvios nos resultados preditos pelo modelo em relação aos valores reais foi realizada usando os valores de RMSE de cada grupo de dados cinéticos para as três variáveis do modelo (TAG, FFA e ésteres). Estes valores de RMSE estão apresentados nas Tabelas 4.14, 4.15 e 4.16, nas quais, eles foram separados em função dos sistemas reacionais pesquisados:

- Valores de RMSE das variáveis TAG, FFA e FAME no ajuste dos resultados experimentais das reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas (Tabela 4.14);
- Valores de RMSE das variáveis TAG, FFA e FAEE no ajuste dos resultados experimentais das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas (Tabela 4.15);
- Valores de RMSE das variáveis TAG, FFA e FAEE no ajuste dos resultados experimentais das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool (Tabela 4.16).

Tabela 4.14. Valores de RMSE das variáveis TAG, FFA e FAME das reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:MeOH]	RMSE <sub>TAG</sub> [mol L <sup>-1</sup> ]	RMSE <sub>FFA</sub> [mol L <sup>-1</sup> ]	RMSE <sub>FAME</sub> [mol L <sup>-1</sup> ]
573	10	1:0,72	0,011	0,046	0,081
623	10	1:0,72	0,008	0,028	0,031
573	20	1:0,72	0,011	0,013	0,019
623	20	1:0,72	0,033	0,028	0,140
573	10	1:1,45	0,007	0,021	0,024
623	10	1:1,45	0,031	0,023	0,105
573	20	1:1,45	0,008	0,021	0,019
623	20	1:1,45	0,006	0,019	0,031

Tabela 4.15. Valores de RMSE das variáveis TAG, FFA e FAEE das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	RMSE <sub>TAG</sub> [mol L <sup>-1</sup> ]	RMSE <sub>FFA</sub> [mol L <sup>-1</sup> ]	RMSE <sub>FAEE</sub> [mol L <sup>-1</sup> ]
573	10	1:1,04	0,007	0,018	0,018
623	10	1:1,04	0,008	0,021	0,018
573	20	1:1,04	0,005	0,017	0,022
623	20	1:1,04	0,017	0,038	0,088
573	10	1:2,08	0,009	0,010	0,023
623	10	1:2,08	0,004	0,004	0,014
573	20	1:2,08	0,007	0,011	0,010
623	20	1:2,08	0,008	0,029	0,067

Tabela 4.16. Valores de RMSE das variáveis TAG, FFA e FAEE das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% água ao álcool.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	RMSE <sub>TAG</sub> [mol L <sup>-1</sup> ]	RMSE <sub>FFA</sub> [mol L <sup>-1</sup> ]	RMSE <sub>FAEE</sub> [mol L <sup>-1</sup> ]
573	10	1:1,04	0,012	0,019	0,019
623	10	1:1,04	0,009	0,013	0,013
573	20	1:1,04	0,008	0,016	0,017
623	20	1:1,04	0,031	0,026	0,079
573	10	1:2,08	0,006	0,009	0,020
623	10	1:2,08	0,009	0,007	0,011
573	20	1:2,08	0,011	0,017	0,032
623	20	1:2,08	0,006	0,016	0,032

Os valores de RMSE apresentados nestas tabelas representam, basicamente, os desvios padrão entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados experimentalmente. Estes valores de RMSE possuem as mesmas unidades que as variáveis às quais avaliam e, portanto, são específicos para cada uma delas. Com base nestes valores de erro pode indicar-se que, de modo geral, o modelo cinético proposto

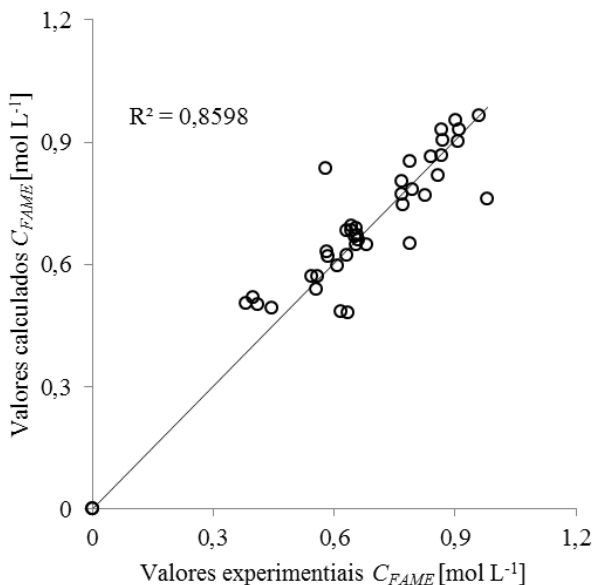
ajustou satisfatoriamente os dados experimentais das reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.

Os resultados do sistema reacional com metanol em condições supercríticas com os melhores ajustes (menores valores de RMSE das três variáveis) foram os correspondentes às seguintes condições experimentais (Tabela 4.14): 573 K, 20 MPa, 1:0,72 óleo:MeOH e 573 K, 20 MPa, 1:1,45 óleo:MeOH. No sistema reacional com etanol em condições supercríticas os resultados mais bem ajustados foram os correspondentes às seguintes condições experimentais (Tabela 4.15): 623 K, 10 MPa, 1:2,08 óleo:EtOH e 573 K, 20 MPa, 1:2,08 óleo:EtOH. No sistema reacional com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool os melhores ajustes foram observados nos resultados das seguintes condições experimentais (Tabela 4.16): 623 K, 10 MPa, 1:2,08 óleo:EtOH e 573 K, 10 MPa, 1:2,08 óleo:EtOH.

Os resultados obtidos experimentalmente das concentrações de FAME e FAEE foram comparados pontualmente com os valores destas variáveis, calculados pelo modelo cinético. Isto foi realizado como uma segunda abordagem de avaliação dos desvios de cálculo, pois as reações estudadas neste trabalho tinham como finalidade a produção de ésteres para serem usados como biodiesel. Para isto foram construídas as Figuras 4.12, 4.13 e 4.14, que apresentam as comparações dos resultados, as tendências lineares destes e os valores dos coeficientes de determinação,  $R^2$ . A apresentação dos resultados foi agrupada em função dos sistemas reacionais estudados.

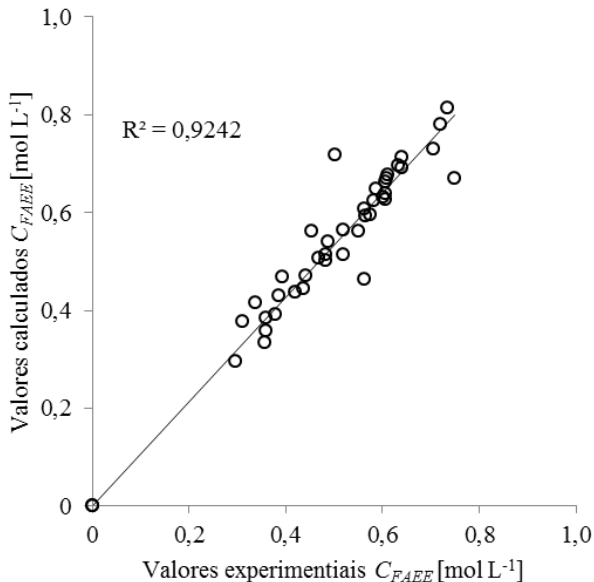
- Comparação entre os valores das concentrações molares de FAME das reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas (Figura 4.12);
- Comparação entre os valores das concentrações molares de FAEE das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas (Figura 4.13);
- Comparação entre os valores das concentrações molares de FAEE das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool (Figura 4.14).

Figura 4.12. Comparação entre os valores experimentais e calculados da concentração molar de FAME correspondentes às reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas.



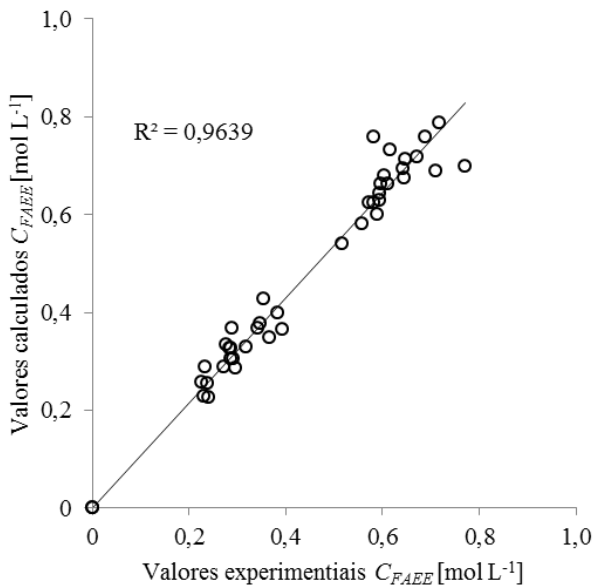
Nestas figuras é notado que as melhores predições das concentrações molares dos ésteres, com base no valor dos coeficientes de determinação, foram nas reações com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool, que apresentaram  $R^2 = 0,9639$ . Com os outros sistemas reacionais sem adição de água foram obtidos os seguintes coeficientes de determinação:  $R^2 = 0,8598$  para reações com metanol e  $R^2 = 0,9242$  para reações com etanol. Com base nestes resultados é possível considerar que a adição de água ao sistema diminui o efeito dos mecanismos que afetam a produção dos ésteres, como a decomposição térmica, a qual não foi considerada na elaboração do modelo cinético. Na literatura científica são encontrados trabalhos que apontam um efeito positivo em favor da produção de ésteres quando existe presença de água nos sistemas reacionais de transesterificação supercrítica (KUSDIANA e SAKA, 2004; VIEITEZ, *et al.*, 2008; VIEITEZ, *et al.*, 2010), porém, nos resultados obtidos esse efeito não ficou evidente.

Figura 4.13. Comparação entre os valores experimentais e calculados da concentração molar de FAEE correspondentes às reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas.



Apesar do modelo não considerar os mecanismos de reação que afetam negativamente a produção dos ésteres, como a decomposição térmica ou as interações entre reagentes e produtos com as impurezas do óleo, os valores de concentração molar de FAME e FAEE, preditos pelo modelo cinético, podem ser considerados aceitáveis com base nas seguintes características: as restrições impostas ao modelo pela complexidade do sistema em estudo; os valores de RMSE das variáveis do modelo; e os valores dos coeficientes de determinação obtidos na comparação dos teores de ésteres obtidos experimentalmente e os calculados pelo modelo. Contudo, esta primeira abordagem de avaliação da cinética de reação da produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas deve ser aprofundada explorando os mecanismos que afetam negativamente a produção dos ésteres.

Figura 4.14. Comparação entre os valores experimentais e calculados da concentração molar de FAEE correspondentes às reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição 10% de água ao álcool.



Uma vez calculados os parâmetros cinéticos e obtidas as curvas que solucionam o modelo cinético do sistema em estudo, estes resultados podem ser usados para avaliar a variação dos custos de produção dos ésteres em função dos rendimentos obtidos, como apresentado no Capítulo 5.

#### 4.4. CONCLUSÕES

O modelo cinético apresentado mostrou-se adequado para representar a produção dos ésteres a partir dos dois mecanismos avaliados, a transesterificação de TAG e a esterificação de FFA, nas reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas. Os dados experimentais foram satisfatoriamente ajustados conforme foi demonstrado pelas curvas cinéticas nas soluções gráficas e pelos valores de RMSE de cada uma das variáveis do modelo.

Os valores dos parâmetros cinéticos calculados pelo modelo cinético mantiveram a tendência observada na literatura e que foi usada para estimar os valores iniciais destes parâmetros, onde, a taxa de reação da esterificação de FFA na presença de álcoois em condições supercríticas é maior que a da transesterificação de TAG nas mesmas condições.

A principal limitação da abordagem cinética apresentada foi a predição da diminuição no teor de ésteres quando o sistema reacional era submetido às condições de reação mais severas. Recomenda-se o estudo mais aprofundado dos mecanismos de reação predominantes nessas condições.



## **CAPÍTULO 5.**

### **SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES A PARTIR DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA**

---



## 5.1. INTRODUÇÃO

As simulações do processo de produção de FAME e FAEE a partir da reação do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas foram realizadas no *software* SuperPro Designer. O fluxograma do processo foi baseado no estudo apresentado por Lee *et al.* (2011). Naquele trabalho foi utilizado o *software* Aspen HYSYS® para simular o processo de produção de biodiesel mediante a reação de óleo residual de canola com metanol em condições supercríticas. O trabalho de Lee *et al.* (2011) foi escolhido por apresentar um diagrama de planta completo e porque a cinética de produção dos ésteres considerava as reações simultâneas de transesterificação de TAG e esterificação de FFA, uma vez que o óleo usado nas reações possuía 6% de FFA.

Após definir o fluxograma de processo a ser implementado no SuperPro Designer foi necessário determinar o conjunto de dados que seriam empregados nas simulações (condições de reação, teores de ésteres, etc.). A escolha desses dados foi realizada considerando dois critérios: que os teores dos ésteres obtidos sejam os mais elevados entre os resultados de cada sistema reacional (Capítulo 3) e que ao mesmo tempo estes resultados estejam mais bem representados pelas curvas cinéticas do modelo proposto nesta tese, ou seja, aqueles resultados com os melhores ajustes (Capítulo 4). Assim sendo, as condições escolhidas de cada sistema reacional foram as seguintes:

- Reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas, temperatura de reação 573 K, pressão de reação 20 MPa, razão mássica de óleo para metanol 1:1,45;
- Reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas, temperatura de reação 573 K, pressão de reação 20 MPa, razão mássica de óleo para etanol 1:2,08;
- Reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool, temperatura de reação 573 K, pressão de reação 20 MPa, razão mássica de óleo para etanol 1:1,04.

Conforme salientado anteriormente, a adição de água ao etanol visava avaliar a utilização de materiais mais econômicos, como o álcool retificado e o hidratado, no processo de produção de FAEE a partir do óleo da polpa de macaúba. Neste capítulo são apresentados e discutidos os dados técnico-econômicos a respeito da utilização destas matérias-

primas alternativas e do método supercrítico como opção viável para a produção de biodiesel.

## 5.2. METODOLOGIAS

### 5.2.1. Implementação do processo no simulador

O fluxograma do processo implementado no SuperPro Designer está apresentado na Figura 5.1. Primeiramente, este fluxograma foi usado para reproduzir os dados apresentados por Lee *et al.* (2011) na simulação do processo de produção de FAME a partir de óleo residual de canola com metanol em condições supercríticas. Uma vez validada a correta implementação do processo, ele foi adaptado para realizar as simulações dos três sistemas reacionais estudados nesta tese.

O processo simulado consiste de 4 etapas, uma etapa de aquecimento e pressurização da mistura reacional, uma etapa reacional na qual os ésteres são produzidos, uma etapa de recuperação do álcool excedente e finalmente uma etapa de purificação dos ésteres produzidos. Ao contrário das etapas de aquecimento e pressurização e de reação, nas quais foram usados os dados experimentais aumentados à escala industrial, as etapas de recuperação do álcool e de purificação dos ésteres foram baseadas inteiramente nos dados apresentados por Lee *et al.* (2011).

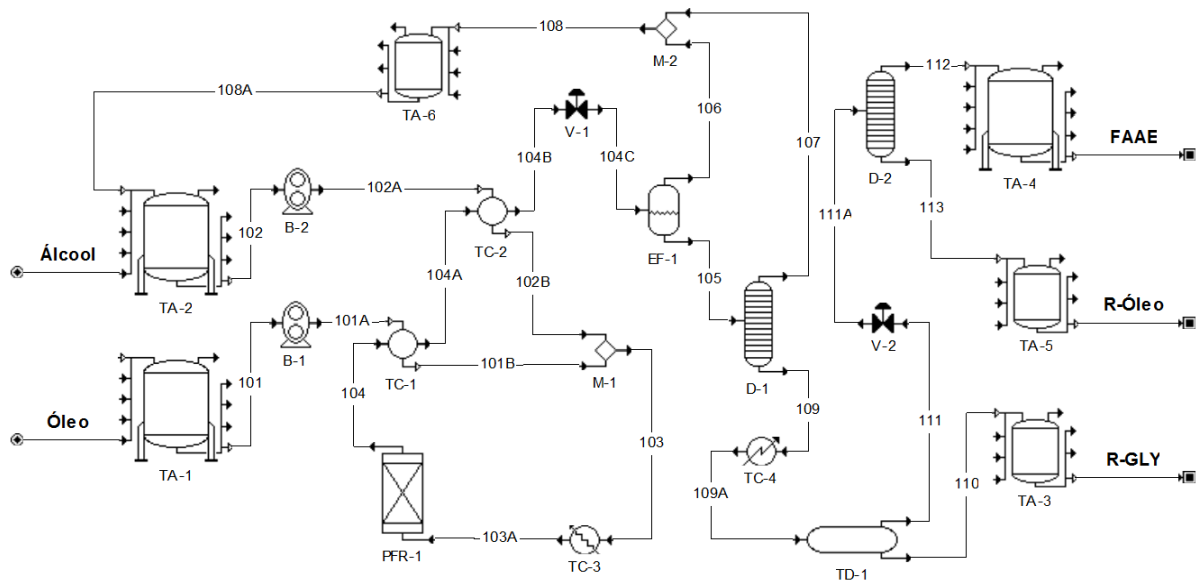
A etapa de aquecimento e pressurização da mistura reacional começa quando as matérias-primas, contidas nos tanques de armazenamento TA-1 (óleo da polpa da macaúba) e TA-2 (álcool), são respectivamente conduzidas pelas correntes 101 e 102 até as bombas de engrenagem B-1 e B-2 onde são pressurizadas até a pressão da reação. As vazões das correntes 101 e 102 obedecem ao valor da razão mássica óleo:álcool da reação a simular. A seguir, cada corrente pressurizada é pré-aquecida nos trocadores de calor TC-1 e TC-2 pela corrente de saída do reator e depois são unidas no misturador M-1. Por último, o trocador de calor TC-3 aquece a mistura reacional até a temperatura da reação.

A etapa da reação acontece no reator PFR-1 (reator de fluxo em pistão) que é usado para simular as reações de esterificação dos FFA e de transesterificação dos TAG. O reator opera isotermicamente e em modo contínuo. A reação termina na saída do reator uma vez que a corrente 104, que contém os produtos da reação, é esfriada nos trocadores de calor TC-1 e TC-2.

A etapa de recuperação do álcool excedente é realizada primeiramente no evaporador flash EF-1, onde é recuperado 90,0% do álcool presente na corrente 104. O álcool que foi vaporizado devido à depressurização é retirado na corrente 106. Depois, a coluna de destilação D-1 é usada para recuperar até 99,0% do álcool remanescente na corrente 105.

Na etapa de purificação dos ésteres produzidos, a corrente 109 é esfriada até temperatura ambiente no trocador de calor TC-4 e o glicerol formado na transesterificação dos TAG é recuperado no tanque de decantação TD-1 e armazenado no tanque TA-3 (R-GLY). A coluna de destilação D-2 é usada para recuperar até 99,0% dos ésteres presentes na corrente 111, a seguir, eles são armazenados no tanque TA-4 (FAAE). Esta etapa deve ser realizada com baixa pressão para conseguir uma melhor destilação dos ésteres e ao mesmo tempo utilizar temperaturas de destilação inferiores à temperatura normal de ebulição evitando possíveis fenômenos de decomposição térmica. O resíduo do óleo não reagido é armazenado no tanque TA-5 (R-Óleo).

Figura 5.1. Fluxograma do processo de produção de ésteres a partir da reação do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.



TA = tanque de armazenamento; B = bomba de engrenagem; TC = trocador de calor; M = misturador; PFR = Reator de fluxo pistão; V = válvula; EF = evaporador flash; D = coluna de destilação; TD = tanque de decantação.

### 5.2.2. Definição dos compostos para as simulações e aumento de escala dos dados experimentais

Na realização das simulações, os cálculos dos balanços de massa e energia, assim como dos índices econômicos, dependeram da definição das propriedades físicas, econômicas, etc., definidas no simulador para todos os compostos utilizados. A base de dados do SuperPro Designer apresenta uma grande quantidade de compostos puros, mas existem limitações quanto a compostos complexos e misturas, no entanto é possível implementar novos compostos e/ou misturas. Os compostos necessários para a simulação dos processos em estudo são:

- Nas correntes de entrada: o óleo da polpa de macaúba, o álcool de reação (metanol ou etanol) e a água adicionada ao álcool;
- Nas correntes de saída: os ésteres produzidos (FAME ou FAEE), o óleo residual e os subprodutos formados (glicerol na transesterificação e água na esterificação); o álcool excedente não foi considerado porque seria realimentado ao processo.

Dentre os compostos mencionados, o metanol, o etanol, a água e o glicerol foram selecionados da base de dados do simulador. Os demais compostos foram implementados usando os valores da base de dados de compostos químicos Mol-Instincts (CHEM-ESSEN, 2014), nesta base de dados *online* estão apresentadas as propriedades físico-químicas de mais de 2,5 milhões de compostos químicos que teriam sido calculadas com base em teorias de mecânica quântica e modelos de relação quantitativa estrutura-atividade (QSPR – *Quantitative Structure–Property Relationship*) e cuja precisão teria sido verificada com os dados experimentais disponíveis.

O óleo da polpa da macaúba é uma mistura de diversos compostos. A definição desta mistura foi realizada em duas etapas considerando os resultados obtidos nas seções anteriores. Primeiramente foram definidas as espécies da mistura. Na Tabela 2.3 (Item 2.4) foi apresentado o balanço de massa dos compostos esterificáveis do óleo da polpa de macaúba usado nas reações com álcoois em condições supercríticas, 56,3% FFA, 17,4% TAG, 14,8% DAG e 3,4% MAG. No entanto, ao elaborar o modelo da cinética de reação (Item 4.2.1), foi definido que os ésteres seriam produzidos a partir da transesterificação de TAG e da esterificação de FFA e que as concentrações dos produtos intermediários (DAG e MAG no caso da transesterificação) eram

mantidas constantes. Deste modo, o óleo da polpa de macaúba foi definido como a mistura de FFA, TAG e impurezas não esterificáveis nas proporções mássicas de 56,3%, 17,4% e 26,3%, respectivamente. Apesar de esta definição diminuir a percentagem dos compostos esterificáveis de 91,9% para 73,7%, as simulações foram apropriadas pois a produção dos ésteres não teve uma efetividade alta, como apresentado nas Figuras 3.8 a 3.13 (Item 3.3).

Na segunda etapa foram definidos os compostos que representariam estas espécies. Na Tabela 2.2 (Item 2.4) foi apresentado que o ácido graxo majoritário no óleo da polpa de macaúba é o ácido oleico (58,0%). Assim, para simplificar a implementação dos compostos no óleo da polpa de macaúba, os FFA foram representados pelo ácido oleico ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) e os TAG pela trioleína ( $C_{57}H_{104}O_6$ ).

Como consequência lógica da implementação do óleo da polpa de macaúba como descrito anteriormente, os ésteres produzidos nas reações estudadas foram definidos pelo oleato de metila ( $C_{19}H_{36}O_2$ ) e pelo oleato de etila ( $C_{20}H_{38}O_2$ ) para representar aos FAME e FAEE, respectivamente.

Para a implementação de novos compostos o SuperPro Designer requer os valores das seguintes propriedades: a massa molar ( $M$ ), entalpia de formação ( $H_f$ ), temperatura normal de fusão ( $T_m$ ), temperatura normal de ebulição ( $T_b$ ), temperatura crítica ( $T_c$ ), pressão crítica ( $p_c$ ), fator de compressibilidade crítico ( $Z_c$ ), fator acêntrico ( $\omega$ ), capacidade calorífica na fase líquida ( $C_p$ ) e os parâmetros  $a$  e  $b$  da regressão linear para a densidade na fase líquida na expressão:  $Densidade = a + b.T$ , na qual a densidade é expressa em  $kg.m^{-3}$  e a temperatura em K. Na Tabela 5.1 estão apresentados os valores usados na implementação do óleo da polpa de macaúba e dos ésteres produzidos.



Tabela 5.1. Propriedades físico-químicas dos compostos implementados na base de dados do SuperPro Designer.

Propriedades	Trioleína	Ácido oleico	Oleato de metila	Oleato de etila
$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	885,43	282,46	296,49	310,51
$H_f$ [J mol <sup>-1</sup> ]	-2164326	-783286	-722244	-745361
$T_m$ [K]	986,99	631,62	599,63	603,93
$T_b$ [K]	202,06	324,15	268,79	251,52
$T_c$ [K]	989,13	815,53	776,62	771,42
$p_c$ [Pa]	4,70	14,13	12,91	11,87
$Z_c$	0,2843	0,2361	0,2381	0,2341
$\omega$	0,9598	1,1225	1,0737	1,1134
$C_p$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	2180,54	802,54	719,63	751,40
$a$	1062,14	1206,60	1157,25	1148,89
$b$	-0,5586	-0,8227	-0,7967	-0,8227

Dados obtidos da base de dados Mol-Instincts (CHEM-ESSEN, 2014)

O aumento de escala dos dados experimentais escolhidos para as simulações foi realizado considerando que o rendimento na produção dos ésteres em larga escala seria similar ao obtido em escala laboratorial sempre que seja mantida constante a proporção entre as quantidades do óleo e do álcool de reação alimentados ao sistema, isto é, o critério de aumento de escala foi a razão mássica de óleo para álcool.

A capacidade de produção em escala industrial não foi definida em função da quantidade de ésteres que seriam produzidos, mas sim em função da quantidade de óleo a processar. Isto devido principalmente a que os três processos a simular apresentam rendimentos diferentes e a que os resultados das simulações seriam comparados com os resultados cinéticos apresentados no Capítulo 4, nos quais a produção dos ésteres varia em função do tempo de reação. Sendo assim, a capacidade de processamento foi definida em 40000 toneladas de óleo por ano, com tempo efetivo de operação anual de 7920 horas (330 dias operando 24h/dia). A partir destes valores e usando o critério de aumento de escala foram calculadas as taxas de alimentação dos materiais para as reações nos três sistemas reacionais estudados (Tabela 5.2).

Tabela 5.2. Valores das taxas de alimentação usados nas simulações do processo de produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba.

	Reações com metanol	Reações com etanol	Reações com etanol (10% água)
Razão mássica óleo:álcool	1:1,45	1:2,08	1:1,04
$m$ óleo [kg h <sup>-1</sup> ]	5050,51	5050,51	5050,51
$m$ álcool [kg h <sup>-1</sup> ]	3483,11	10505,05	5252,53
$m$ água [kg h <sup>-1</sup> ]	--	--	525,25

As simulações do processo de produção dos ésteres nos sistemas com o óleo da polpa de macaúba foram realizadas em função dos resultados cinéticos obtidos no Capítulo 4. As equações do modelo cinético (Equações 4.15, 4.16 e 4.17) não eram compatíveis com o modelo de equação cinética habilitado no SuperPro Designer, por este motivo as simulações foram realizadas em valores pontuais escolhidos arbitrariamente. Assim, os valores da conversão dos TAG e FFA em ésteres foram calculados com o modelo cinético até um tempo de residência aparente de 60 minutos com intervalos de 5 minutos.

### 5.2.3. Dimensionamento dos equipamentos e avaliação econômica

O dimensionamento dos equipamentos foi realizado para atender a capacidade de produção estabelecida no item anterior (40000 toneladas de óleo por ano). Como o fluxograma do processo foi baseado no trabalho apresentado por Lee *et al.* (2011) para a produção de biodiesel usando o método supercrítico, as características dos equipamentos simulados e os parâmetros econômicos usados nesta tese também foram baseadas nas informações apresentadas no referido trabalho. Na Tabela 5.3 são mostradas as características dos equipamentos usados nas simulações do processo de produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.

Tabela 5.3. Descrição dos equipamentos usados nas simulações das reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.

	Tipo	Material	Capacidade máxima	Preço [M US\$]
<b>Bombas</b>				
B-1	Engrenagem	SS316	Potencia 100 kW	0,020
B-2	Engrenagem	SS316	Potencia 100 kW	0,020
<b>Trocadores de calor</b>				
TC-1	Casco e tubo	SS316	Área 20 m <sup>2</sup>	0,080
TC-2	Casco e tubo	SS316	Área 20 m <sup>2</sup>	0,080
TC-3	Elétrico	SS316	Potencia 2000 kW	0,200
TC-4	Espiral	CS	Área 20 m <sup>2</sup>	0,020
<b>Reator</b>				
PFR-1 (FAME)	Contínuo	SS316	Volume 2-15 m <sup>3</sup>	0,500-1,200
PFR-1 (FAEE)	Contínuo	SS316	Volume 2-28 m <sup>3</sup>	0,550-1,850
PFR-1 (FAEE 10% água)	Contínuo	SS316	Volume 2-19 m <sup>3</sup>	0,550-1,400
<b>Destiladores</b>				
D-1	6 Estágios	CS	Volume 2 m <sup>3</sup>	0,100
D-2	10 Estágios	CS	Volume 20 m <sup>3</sup>	0,200
<b>Tanques</b>				
TA-1	Armazenamento	CS	Volume 1000 m <sup>3</sup>	0,080
TA-2	Armazenamento	CS	Volume 1000 m <sup>3</sup>	0,080
TA-3	Armazenamento	CS	Volume 100 m <sup>3</sup>	0,020
TA-4	Armazenamento	CS	Volume 500 m <sup>3</sup>	0,040
TA-5	Armazenamento	CS	Volume 500 m <sup>3</sup>	0,040
TA-6	Armazenamento	CS	Volume 100 m <sup>3</sup>	0,020
EF-1	Flash	CS	Volume 5 m <sup>3</sup>	0,020
TD-1	Decantação	CS	Volume 20 m <sup>3</sup>	0,025
<b>Válvulas</b>				
V-1	Globo	SS316	Diâmetro 0,05 m	0,001
V-2	Globo	SS316	Diâmetro 0,05 m	0,001
<b>Misturadores</b>				
M-1	Tê	SS316	Vazão 20 ton h <sup>-1</sup>	0,002
M-2	Tê	SS316	Vazão 20 ton h <sup>-1</sup>	0,002

Baseado no trabalho de Lee *et al.* (2011)  
 SS316 = aço inox grau 316; CS = aço-carbono

As principais diferenças com o trabalho Lee *et al.* (2011) são a inclusão dos tanques de armazenamento para matérias-primas e produtos (TA-1, TA-2, TA-3, TA-4, TA-5 e TA-6), assim como o dimensionamento dinâmico do reator PFR-1 que devia ser redimensionado para acompanhar os valores do tempo de residência nos resultados cinéticos das reações. Este redimensionamento do reator PFR-1 foi feito aumentando o comprimento do reator, uma vez que o diâmetro interno foi mantido constante ( $d_{int} = 0,50$  m). O aumento no volume do reator junto com a vazão de alimentação constante permitiu simular as variações no tempo de residência dos dados cinéticos.

Após o dimensionamento dos equipamentos foram verificados os valores dos outros recursos a serem usados pelo processo simulado (material de alimentação e de saída, mão de obra, agentes de transferência de calor, etc.). Finalmente foram inseridos os valores econômicos e as simulações realizadas.

Uma característica importante do SuperPro Designer é a facilidade para obter reportes econômicos que permitem avaliar os custos de investimento e de operação. Os cálculos são realizados usando parâmetros econômicos que podem ser editados segundo o processo simulado. Ao avaliar os custos de operação é possível selecionar quais dos seguintes itens serão considerados: custos dos materiais, custos dependentes da mão de obra, custos dependentes das instalações, custos dos bens consumíveis, custos das análises de laboratório e/ou do controle de qualidade, custos do tratamento de resíduos e/ou de descarte, custos das utilidades, custos de transporte e outros custos diversos. Também podem ser realizadas avaliações econômicas preliminares, análises de rentabilidade e análises de fluxo de caixa para processos produtivos. As metodologias de cálculo dos custos e índices econômicos do projeto seguem àquelas apresentadas por Turton *et al.* (2003) e que tem sido amplamente utilizadas nos processos industriais de engenharia química.

A avaliação econômica apresentada neste trabalho foi limitada à determinação de três aspectos importantes dentro da análise de um investimento:

- O capital total de investimento;
- O custo de operação anual (custos de produção);
- A rentabilidade do empreendimento.

Os principais parâmetros econômicos usados na avaliação da produção de ésteres a partir da reação do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas estão apresentados nas Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6. Estes valores estão baseados nos parâmetros apresentados por Lee *et al.* (2011).

A Tabela 5.4 apresenta os parâmetros gerais, no quais estão incluídos os tempos do projeto avaliado, o valor do imposto de renda, a percentagem financiada do custo fixo de investimento (FCI – *Fixed Cost of Investment*) e os valores para o cálculo depreciativo.

Tabela 5.4. Parâmetros gerais usados na avaliação econômica da produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.

Parâmetros gerais	Valor	Unidades
Tempo de vida do projeto	12	anos
Tempo construção	24	meses
Tempo de <i>start-up</i>	5	meses
Taxa de imposto de renda	40,0	% ao ano
Financiamento do FCI	80,0	%
Tempo de depreciação	10	anos
Valor residual	0,0	% FCI
Método de cálculo da depreciação	linha reta	

Baseado no trabalho de Lee *et al.* (2011).

Na Tabela 5.5 estão apresentados os parâmetros do capital de investimento. Estes parâmetros estão relacionados uns com os outros, assim; os custos diretos (DC – *Direct Costs*) dependem principalmente do custo dos equipamentos (EPC – *Equipment Purchase Cost*); os custos indiretos (IC – *Indirect Costs*) dependem dos DC; os custos adicionais (OC – *Other Costs*) dependem dos DC e IC; a soma de todos eles constitui o FCI.

Tabela 5.5. Parâmetros do capital de investimento usados na avaliação econômica da produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.

Parâmetros do capital de investimento	Valor	Unidades
Capital de giro	2,0	milhões US\$
Custo <i>start-up</i> e validação	1,65	% FCI
Custo instalação equipamentos	30,0	% EPC
Custos Diretos		
Canalização	59,0	% EPC
Instrumentação	58,0	% EPC
Isolamento	14,0	% EPC
Instalações elétricas	28,0	% EPC
Edificações	7,0	% EPC
Melhorias diversas	2,0	% EPC
Instalações auxiliares	3,0	% EPC
Custos Indiretos		
Engenharia	33,0	% DC
Construção	35,0	% DC
Outros Custos		
Taxa do contratante	5,0	% (DC+IC)
Contingências	35,0	% (DC+IC)

Baseado no trabalho de Lee *et al.* (2011).

Na Tabela 5.6 os parâmetros do custo de manufatura incluem os custos do uso da fábrica (manutenção, seguro, impostos e despesas), os custos da mão de obra (COL – *Costs of Operating Labor*), os custos de laboratório e controle de qualidade, etc.

Tabela 5.6. Parâmetros do custo de produção usados na avaliação econômica da produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.

Parâmetros do custo de produção	Valor	Unidades
Manutenção	6,0	% FCI
Seguro	1,0	% FCI
Despesas fábrica	6,0	% FCI
Custos de mão de obra		
Valor base	7,50	US\$ por hora
Fator de benefícios	40,0	% valor base
Fator de suprimentos operacionais	20,0	% valor base
Fator de supervisão e administração	60,0	% valor base
Custos laboratório e controle de qualidade	16,3	% COL
Custos diversos	0,15	M US\$ ao ano

Baseado no trabalho de Lee *et al.* (2011).

### 5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.3.1. Validação do processo implementado no simulador

Previamente às simulações das reações com o óleo da polpa de macaúba foi realizada a simulação do sistema apresentado por Lee *et al.* (2011) e os resultados foram comparados para validar a implementação do fluxograma no SuperPro Designer (Figura 5.1). Naquele trabalho foi simulada a produção anual de 40000 toneladas de biodiesel (oleato de metila) a partir de óleo residual de canola, que foi representado pela mistura de trioleína (94%) e ácido oleico (6%). Os autores indicaram que 96% da trioleína e 100% do ácido oleico foram convertidos em oleato de metila nas seguintes condições de reação: temperatura de 623,15 K, pressão de 19 MPa e razão molar óleo:álcool de 1:24.

Na Tabela 5.7 são comparados os resultados simulados das principais correntes da mistura reacional apresentados por Lee *et al.* (2011) e os obtidos na simulação do mesmo sistema no SuperPro Designer. Nesta tabela são mostrados valores de pressão, temperatura,

Tabela 5.7. Principais correntes da mistura reacional obtidas no SuperPro Designer e apresentadas por Lee *et al.* (2011) na simulação do processo de produção de biodiesel ( $4,0 \times 10^4$  ton.ano<sup>-1</sup>) a partir de óleo residual de canola com metanol em condições supercríticas.

<b>SuperPro Designer</b>	<b>101</b>	<b>102</b>	<b>103</b>	<b>104C</b>	<b>105</b>	<b>109</b>	<b>110</b>	<b>111</b>	<b>112</b>	<b>113</b>
Pressão [MPa]	0,101	0,101	19,000	0,200	0,200	0,101	0,101	0,101	0,003	0,003
Temperatura [K]	298,15	298,15	500,46	428,15	369,65	435,95	298,15	298,15	471,15	523,15
Vazão mássica [kg h <sup>-1</sup> ]	5160,2	5237,8	10398,0	10398,1	6225,2	5704,7	507,9	5196,8	5000,0	196,8
Fração mássica										
Metanol	-	0,920	0,463	0,411	0,071	-	-	-	-	-
Trioleína	0,940	-	0,466	0,019	0,031	0,034	-	0,037	0,002	0,936
Ácido oleico	0,060	-	0,030	-	-	-	-	-	-	-
Oleato de metila	-	-	-	0,481	0,804	0,877	-	0,963	0,998	0,064
Glicerol	-	-	-	0,047	0,078	0,085	0,954	-	-	-
Água	-	0,080	0,040	0,042	0,016	0,004	0,046	-	-	-
<b>Lee <i>et al.</i> (2011)</b>										
Pressão [MPa]	0,101	0,101	19,000	0,200	0,200	0,107	0,170	0,170	0,003	0,005
Temperatura [K]	298,15	298,15	499,75	369,65	369,65	435,95	298,15	298,15	471,75	538,15
Vazão mássica [kg h <sup>-1</sup> ]	5162,0	5237,8	10430,0	10433,0	6232,0	5708,0	507,6	5201,0	5000,0	197,3
Fração mássica										
Metanol	-	0,920	0,465	0,413	0,072	-	-	-	-	-
Trioleína	0,940	-	0,465	0,019	0,031	0,034	-	0,037	0,002	0,939
Ácido oleico	0,060	-	0,030	-	-	-	-	-	-	-
Oleato de metila	-	-	-	0,480	0,803	0,877	-	0,962	0,998	0,061
Glicerol	-	-	-	0,046	0,078	0,085	0,953	-	-	-
Água	-	0,080	0,040	0,042	0,016	0,004	0,047	-	-	-



vazão mássica e fração mássica dos componentes da mistura reacional em diversos pontos do processo, que permitem acompanhar a produção e purificação dos ésteres. As eficiências da separação do álcool e a purificação dos ésteres foram as mesmas usadas por Lee *et al.* (2011).

Os valores do consumo de energia também foram comparados. Na Tabela 5.8 estão apresentados os consumos energéticos realizados nas principais etapas do processo: a pressurização do sistema com as bombas B-1 e B-2; o aquecimento da mistura reacional nos trocadores de calor TC-1, TC-2 e TC3; a recuperação do álcool na coluna de destilação D-1; e a purificação dos ésteres com o trocador de calor TC-4 e a coluna de destilação D-2.

Tabela 5.8. Valores do consumo de energia do processo simulado no SuperPro Designer e os apresentados por Lee *et al.* (2011).

Etapas	SuperPro Designer [kW]	Lee <i>et al.</i> (2011) [kW]
Pressurização (B-1, B-2)	87,7	85,3
Aquecimento (TC-1, TC-2, TC-3)	1429,0	1462,0
Recuperação do MeOH (D-1)	792,7	791,2
Purificação dos ésteres (TC-4, D-2)	1618,0	1569,0
TOTAL	3927,4	3907,5

Os resultados da avaliação econômica estão apresentados e comparados nas Tabelas 5.9 e 5.10. Esses valores foram calculados usando os seguintes preços para as matérias-primas e produtos: preço de compra óleo de canola US\$ 530,00 por tonelada; preço de compra metanol US\$ 268,71 por tonelada; preço de venda ésteres US\$ 990,00 por tonelada; preço de venda glicerol US\$ 860,00 por tonelada (LEE *et al.*, 2011). A Tabela 5.9 exhibe os resultados dos custos de investimento e de manufatura estimados. De modo similar a Tabela 5.10 apresenta os resultados dos índices de rentabilidade do processo.

Ao comparar ambos grupos de resultados (Tabelas 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10) fica em evidência a semelhança entre os dados, por conseguinte, o fluxograma implementado no SuperPro Designer (Figura 5.1) pode ser utilizado para a simulação do processo de produção dos ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.

Tabela 5.9. Resultados da avaliação econômica do processo simulado no SuperPro Designer e os apresentados por Lee *et al.* (2011).

	SuperPro Designer [M US\$]	Lee <i>et al.</i> (2011) [M US\$]
Capital de investimento		
A. Custo total direto	5,424	5,423
B. Custo total indireto	3,688	3,703
C. Outros custos	3,855	3,791
D. Capital fixo de investimento (A+B+C)	12,967	12,917
E. Capital de giro	1,945	1,940
F. Capital total de investimento (D+E)	14,912	14,857
Custos de produção		
G. Custos diretos de operação	25,826	25,899
H. Custos indiretos de operação	2,355	2,352
I. Despesas gerais	4,250	4,238
J. Custo total de produção (G+H+I)	32,432	32,489
K. Créditos glicerol	3,494	3,450
L. Custo líquido de manufatura (J-K)	28,938	29,039

Tabela 5.10. Índices de rentabilidade do processo simulado no SuperPro Designer e os apresentados por Lee *et al.* (2011).

	SuperPro Designer	Lee <i>et al.</i> (2011)
Tempo de retorno [anos]	4,33	4,20
Taxa interna de retorno (após impostos) [%]	50,55	49,60
Valor presente líquido [Milhões US\$]	19,992	21,086
Custo de manufatura líquido [US\$ kg <sup>-1</sup> FAME]	0,723	0,726

### 5.3.2. Simulações do processo de produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba

Conforme mencionado no início deste capítulo, as simulações foram realizadas para os três sistemas reacionais estudados nesta tese nas condições que melhor foram representadas pelo modelo proposto no Capítulo 4 e com os maiores rendimentos na produção dos ésteres. As cinéticas de reação dos sistemas estudados foram simuladas usando o processo implementado no SuperPro Designer, segundo descrito na seção de metodologias (Item 5.2), e que foi validado no Item anterior. Em cada condição simulada foi necessário especificar o grau de conversão de cada reação, isto é, o percentual de FFA e TAG que foram convertidos em ésteres mediante a esterificação e a transesterificação, respectivamente. Os valores dos percentuais de conversão de FFA e TAG nas reações simuladas estão apresentados nas Tabelas 5.11, 5.12 e 5.13, eles foram calculados usando o modelo cinético apresentado nesta tese. Nestas tabelas também estão apresentados os valores do total de ésteres que seriam produzidos anualmente em cada condição simulada.

Tabela 5.11. Valores de conversão de FFA e TAG e a correspondente produção de FAME nas simulações das reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45.

Tempo de residência [min]	Conversão FFA [%]	Conversão TAG [%]	Produção FAME [ton ano <sup>-1</sup> ]
5	28,3	30,3	10343,44
10	46,0	51,3	15538,17
15	56,4	66,1	18746,32
20	62,1	76,2	20665,74
25	65,2	83,5	21827,60
30	66,9	88,4	22518,70
35	67,7	91,9	22932,91
40	68,1	94,3	23188,65
45	68,3	96,1	23345,63
50	68,4	97,2	23441,06
55	68,4	98,1	23501,33
60	68,3	98,7	23538,24

Tabela 5.12. Valores de conversão de FFA e TAG e a correspondente produção de FAEE nas simulações das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08.

Tempo de residência [min]	Conversão FFA [%]	Conversão TAG [%]	Produção FAEE [ton ano <sup>-1</sup> ]
5	21,5	13,2	7994,53
10	37,4	24,9	12387,04
15	48,9	34,9	15663,23
20	56,9	43,4	18071,38
25	62,5	50,9	19855,04
30	66,3	57,5	21178,63
35	68,8	63,2	22153,67
40	70,5	68,1	22884,44
45	71,6	72,3	23428,39
50	72,3	76,0	23850,45
55	72,7	79,2	24173,50
60	72,9	81,9	24414,43

Observa-se que para cada sistema reacional foram simuladas 12 condições diferentes. Estas simulações geraram uma grande quantidade de resultados que correspondem às condições físicas e características das correntes da mistura reacional e o consumo energético de cada etapa do processo e também às estimativas dos custos e parâmetros econômicos da produção dos ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba. Todos estes dados estão apresentados no Anexo D.

Para comparar os três sistemas reacionais foi escolhida a condição com o tempo de residência no reator PFR-1 igual a trinta minutos ( $\tau = 30$  min). Este tempo de residência foi escolhido por ser um ponto intermediário entre todos os estudados e porque a taxa ou velocidade com que os ésteres são produzidos começa a diminuir em tempos mais prolongados.

A seguir estão apresentados os resultados dos três sistemas reacionais nas Tabelas 5.14, 5.15 e 5.16, onde as principais correntes do processo estão identificadas segundo o fluxograma da Figura 5.1. Assim, as correntes 101 e 102 correspondem aos fluxos de alimentação do óleo da polpa de macaúba e do álcool da reação, respectivamente. As

correntes 103A e 104 descrevem a mistura reacional antes e depois do reator PFR-1. Finalmente, as correntes 109, 111 e 112 correspondem respectivamente, à mistura reacional após a separação do álcool que seria reciclado, após a remoção do glicerol no tanque TD-1 e após a purificação dos ésteres na coluna de destilação D-2.

Nestas tabelas é possível observar como a composição de cada mistura reacional muda ao longo das etapas do processo e as condições de pressão e temperatura destas. Ao comparar os resultados da corrente 112 (corrente de saída dos ésteres) nas três tabelas é interessante notar que as concentrações de ésteres são muito próximas entre si, ao redor de 96%, apesar de que a quantidade de ésteres produzidos varia devido às diferentes vazões mássicas, 2843,3 kg<sub>FAME</sub> h<sup>-1</sup> (Tabela 5.14), 2674,1 kg<sub>FAEE</sub> h<sup>-1</sup> (Tabela 5.15) e 2579,0 kg<sub>FAEE</sub> h<sup>-1</sup> (Tabela 5.16). Esta característica permitirá também comparar o gasto energético e os custos de produção entre estes três sistemas reacionais.

Tabela 5.13. Valores de conversão de FFA e TAG e a correspondente produção de FAEE nas simulações das reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04.

Tempo de residência [min]	Conversão FFA [%]	Conversão TAG [%]	Produção FAEE [ton ano <sup>-1</sup> ]
5	22,1	14,1	8188,09
10	37,3	26,2	12451,74
15	47,6	36,6	15493,58
20	54,6	45,4	17687,18
25	59,2	53,2	19276,57
30	62,2	59,7	20425,36
35	64,1	65,4	21265,60
40	65,3	70,3	21880,74
45	66,0	74,4	22344,38
50	66,4	78,1	22701,97
55	66,6	81,1	22966,73
60	66,7	83,8	23173,21

Tabela 5.14. Principais correntes da mistura reacional na simulação do processo de produção FAME a partir do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45. (Fluxograma da Figura 5.1)

$\tau = 30 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	3483,1	8533,6	8533,6	5234,9	5148,5	2843,3
Fração mássica							
Metanol	-	1,000	0,408	0,373	0,001	-	-
Trioleína	0,174	-	0,103	0,012	0,019	0,020	-
Ácido oleico	0,563	-	0,333	0,110	0,180	0,183	0,033
Impurezas óleo	0,263	-	0,156	0,156	0,254	0,258	-
Oleato de metila	-	-	-	0,325	0,530	0,539	0,967
Glicerol	-	-	-	0,009	0,015	-	-
Água	-	-	-	0,014	<0,001	-	-

Tabela 5.15. Principais correntes da mistura reacional na simulação do processo de produção FAEE a partir do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08. (Fluxograma da Figura 5.1)

$\tau = 30 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	10505,1	15555,6	15555,5	5329,1	5264,0	2674,1
Fração mássica							
Etanol	-	1,000	0,675	0,650	0,002	-	-
Trioleína	0,174	-	0,056	0,024	0,070	0,071	-
Ácido oleico	0,563	-	0,183	0,062	0,180	0,182	0,036
Impurezas óleo	0,263	-	0,085	0,085	0,249	0,252	-
Oleato de etila	-	-	-	0,167	0,489	0,495	0,964
Glicerol	-	-	-	0,003	0,010	-	-
Água	-	-	-	0,008	<0,001	-	-

Tabela 5.16. Principais correntes da mistura reacional na simulação do processo de produção FAEE a partir do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04. (Fluxograma da Figura 5.1)

$\tau = 30 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	5777,8	10828,3	10828,2	5326,7	5253,4	2579,0
Fração mássica							
Etanol	-	0,900	0,480	0,446	0,001	-	-
Trioleína	0,174	-	0,081	0,033	0,066	0,067	-
Ácido oleico	0,563	-	0,263	0,099	0,202	0,205	0,042
Impurezas óleo	0,263	-	0,123	0,123	0,249	0,253	-
Oleato de etila	-	-	-	0,231	0,469	0,475	0,958
Glicerol	-	-	-	0,005	0,010	-	-
Água	-	0,100	0,053	0,064	0,003	-	-



Os valores do consumo energético para os três sistemas reacionais quando o tempo de residência no reator PFR-1 foi igual a 30 minutos estão apresentados na Tabela 5.17. O processo com menor consumo de energia foi o realizado com metanol como álcool da reação. Ao analisar o gasto energético por etapas foi observado que as diferenças entre os três processos são mantidas enquanto houvesse presença de álcool na mistura reacional. Na etapa de purificação dos ésteres o processo que usou metanol como álcool da reação teve um consumo de energia ligeiramente superior que os outros que usaram etanol.

Tabela 5.17. Valores do consumo de energia do processo de produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba com  $\tau = 30$  min.

Etapas	Reações metanol <sup>1</sup> [kW]	Reações etanol <sup>2</sup> [kW]	Reações etanol (10% de água) <sup>3</sup> [kW]
Pressurização (B-1, B-2)	61,6	105,2	71,1
Aquecimento (TC-1, TC-2, TC-3)	1122,2	2167,5	1516,2
Recuperação do álcool (D-1)	501,8	1061,4	799,3
Purificação dos ésteres (TC-4, D-2)	955,6	889,2	877,2
TOTAL	2641,2	4223,3	3263,8

<sup>1</sup> 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45

<sup>2</sup> 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08

<sup>3</sup> 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04

Na Tabela 5.2 foram apresentadas as taxas de alimentação dos sistemas simulados e, como a quantidade óleo foi a mesma em todos os casos, é possível inferir que as diferenças no consumo de energia são devidas à quantidade de álcool utilizada para atender ao critério de aumento de escala usado (razão mássica entre o óleo e o álcool). Estas taxas de alimentação foram  $3483,1 \text{ kg.h}^{-1}$  para o metanol,  $10505,1 \text{ kg.h}^{-1}$  para o etanol e  $5777,8 \text{ kg.h}^{-1}$  para o etanol 90%, as quais também foram apresentadas como as correntes 102 nas Tabelas 5.14, 5.15 e 5.16, respectivamente. Observando estes valores das taxas de alimentação dos álcoois pode ser facilmente interpretado que, os maiores consumos de

energia obedecem a uma maior quantidade de álcool que deve ser pressurizada, aquecida e posteriormente removida. Juntamente com as tabelas das correntes das misturas reacionais, no Anexo D também estão apresentados os dados de consumo energético de todos os tempos de residência simulados.

### **5.3.3. Custos de manufatura e parâmetros econômicos**

A análise econômica do processo de produção de ésteres foi avaliada em função do custo de manufatura líquido (COM – *Cost Of Manufacturing*) dos mesmos, que foi calculado com as ferramentas de avaliação e estimação de custos de processamento do SuperPro Designer. Analogamente ao apresentado na estimativa dos dados das correntes da mistura reacional, a metodologia de cálculo dos valores econômicos pelo simulador foi inicialmente validada com os apresentados por Lee *et al.* (2011), conforme mostrado no Item 5.3.1.

Os valores dos parâmetros econômicos usados nas simulações foram apresentados no Item 5.2.3. Os preços de compra das matérias-primas e de venda dos produtos dos processos simulados foram baseados nos valores atuais do comércio exterior brasileiro (exportação e importação) achados na base de dados ALICEweb2, a qual apresenta dados de exportação e importação de diversos produtos e matérias-primas desde 1997 até 2015 (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, E COMÉRCIO EXTERIOR, MDIC-Brasil, 2015). Os preços utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 5.18 e correspondem a valores sem os custos do transporte ou valores livres a bordo (FOB – *Free On Board*). Outros custos associados aos materiais são os custos de tratamento e descarte, para o caso do óleo não reagido este seria igual a US\$ 10,00 por tonelada, entanto que o álcool não teria custo de descarte, pois o excedente seria totalmente reciclado e reutilizado.

Tabela 5.18. Preços das matérias-primas e dos produtos dos processos de produção de ésteres a partir de óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.

	Classificação	Valor FOB* [US\$ ton <sup>-1</sup> ]
Óleo da polpa da macaúba	Matéria-prima	530,00
Metanol	Matéria-prima	360,00
Etanol	Matéria-prima	700,00
Etanol, 90%	Matéria-prima	600,00
Glicerol	Produto secundário	460,00
Ésteres (FAME ou FAEE)	Produto principal	960,00

\*ALICEweb2 (MDIC-Brasil, 2015)

Os resultados das estimativas dos custos de investimento e de manufatura para os três sistemas reacionais estudados estão apresentados nas Tabelas 5.19, 5.20 e 5.21. Estas tabelas apresentam, segundo o tipo de sistema reacional, os resultados da avaliação econômica dos processos de produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos a partir do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.

Tabela 5.19. Resultados da avaliação econômica, em milhões de US\$, do processo de produção de FAME a partir de óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45.

Tempo residência PFR-1 [min]	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
<b>Capital investimento [M US\$]</b>												
A. Custo total direto	4,669	4,970	5,120	5,271	5,421	5,722	5,873	6,023	6,324	6,475	6,625	6,776
B. Custo total indireto	3,175	3,379	3,482	3,584	3,686	3,891	3,993	4,096	4,300	4,403	4,505	4,607
C. Outros custos	3,318	3,533	3,640	3,747	3,853	4,067	4,174	4,281	4,495	4,602	4,709	4,816
D. Capital fixo investimento (A+B+C)	11,162	11,882	12,242	12,602	12,960	13,680	14,040	14,400	15,119	15,480	15,839	16,199
E. Capital de giro	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
F. Capital total investimento (D+E)	13,162	13,882	14,242	14,602	14,960	15,680	16,040	16,400	17,119	17,480	17,839	18,199
<b>Custos produção [M US\$]</b>												
G. Custos diretos operação	24,140	24,356	24,483	24,567	24,626	24,690	24,724	24,753	24,800	24,824	24,846	24,869
H. Custos indiretos operação	1,775	1,889	1,947	2,004	2,061	2,176	2,233	2,290	2,404	2,462	2,519	2,576
I. Despesas gerais	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
J. Custo total produção (G+H+I)	26,065	26,396	26,580	26,721	26,837	27,015	27,106	27,193	27,354	27,435	27,515	27,595
K. Créditos glicerol	0,117	0,189	0,239	0,274	0,298	0,315	0,326	0,335	0,341	0,344	0,347	0,349
L. Custo líquido manufatura (J-K)	25,948	26,207	26,341	26,447	26,539	26,701	26,780	26,858	27,013	27,091	27,168	27,245
COM unit. [US\$ kg <sup>-1</sup> FAME]	2,51	1,69	1,41	1,28	1,22	1,19	1,17	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16

Tabela 5.20. Resultados da avaliação econômica, em milhões de US\$, do processo de produção de FAEE a partir de óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08.

Tempo residência PFR-1 [min]	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
<b>Capital investimento [M US\$]</b>												
A. Custo total direto	4,970	5,346	5,572	5,873	6,324	6,625	6,926	7,378	7,679	7,980	8,431	8,732
B. Custo total indireto	3,379	3,635	3,789	3,993	4,300	4,505	4,710	5,017	5,221	5,426	5,733	5,938
C. Outros custos	3,533	3,799	3,960	4,174	4,495	4,709	4,923	5,244	5,458	5,672	5,993	6,207
D. Capital fixo investimento (A+B+C)	11,882	12,780	13,321	14,040	15,119	15,839	16,559	17,639	18,358	19,078	20,157	20,877
E. Capital de giro	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
F. Capital total investimento (D+E)	13,882	14,780	15,321	16,040	17,119	17,839	18,559	19,639	20,358	21,078	22,157	22,877
<b>Custos de produção [M US\$]</b>												
G. Custos diretos operação	25,396	25,913	26,290	26,584	26,833	27,012	27,154	27,291	27,388	27,472	27,567	27,633
H. Custos indiretos operação	1,889	2,032	2,118	2,233	2,404	2,519	2,633	2,805	2,919	3,034	3,205	3,320
I. Despesas gerais	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
J. Custo total produção (G+H+I)	27,436	28,096	28,558	28,967	29,387	29,681	29,937	30,246	30,457	30,656	30,923	31,103
K. Créditos glicerol	0,085	0,125	0,160	0,189	0,215	0,237	0,256	0,273	0,287	0,299	0,310	0,319
L. Custo líquido manufatura (J-K)	27,351	27,970	28,398	28,778	29,172	29,443	29,681	29,973	30,171	30,356	30,613	30,784
COM unit. [US\$ kg <sup>-1</sup> FAEE]	3,42	2,26	1,81	1,59	1,47	1,39	1,34	1,31	1,29	1,27	1,27	1,26

Tabela 5.21. Resultados da avaliação econômica, em milhões de US\$, do processo de produção de FAEE a partir de óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04.

Tempo residência PFR-1 [min]	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
<b>Capital investimento [M US\$]</b>												
A. Custo total direto	4,894	4,970	5,271	5,421	5,722	6,023	6,174	6,475	6,625	6,926	7,227	7,378
B. Custo total indireto	3,328	3,379	3,584	3,686	3,891	4,096	4,198	4,403	4,505	4,710	4,914	5,017
C. Outros custos	3,479	3,533	3,747	3,853	4,067	4,281	4,389	4,602	4,709	4,923	5,137	5,244
D. Capital fixo investimento (A+B+C)	11,701	11,882	12,602	12,960	13,680	14,400	14,761	15,480	15,839	16,559	17,278	17,639
E. Capital de giro	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
F. Capital total investimento (D+E)	13,701	13,882	14,602	14,960	15,680	16,400	16,761	17,480	17,839	18,559	19,278	19,639
<b>Custos de produção [M US\$]</b>												
G. Custos diretos operação	24,632	24,895	25,120	25,276	25,418	25,534	25,611	25,695	25,748	25,817	25,879	25,916
H. Custos indiretos operação	1,861	1,889	2,004	2,061	2,176	2,290	2,347	2,462	2,519	2,633	2,748	2,805
I. Despesas gerais	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
J. Custo total produção (G+H+I)	26,643	26,934	27,274	27,487	27,743	27,974	28,108	28,306	28,417	28,600	28,776	28,871
K. Créditos glicerol	0,110	0,152	0,188	0,218	0,245	0,267	0,286	0,302	0,316	0,328	0,339	0,347
L. Custo líquido manufatura (J-K)	26,533	26,782	27,086	27,268	27,499	27,707	27,822	28,004	28,101	28,271	28,438	28,523
COM unit. [US\$ kg <sup>-1</sup> FAEE]	3,24	2,15	1,75	1,54	1,43	1,36	1,31	1,28	1,26	1,25	1,24	1,23

Como os valores dos custos de produção dos processos simulados para os três sistemas reacionais foram superiores aos valores das receitas que seriam obtidas, resultando em um processo não rentável. Devido a isso, o simulador não consegue calcular os resultados para os índices de rentabilidade (tempo de retorno do investimento, valor presente líquido, taxa interna de retorno) com exceção do valor do COM, que foi apresentado nas Tabelas 5.19, 5.20 e 5.21. O processo simulado que apresentou os menores valores de COM foi o correspondente ao sistema reacional que usou metanol como álcool da reação (Tabela 5.19) e que foi seguido pelo que usou etanol com adição de 10% de água ao álcool (Tabela 5.21) e finalmente o que usou etanol puro como álcool da reação (Tabela 5.20). Entretanto, como já apontado, nenhum desses três sistemas reacionais conseguiu atingir valores de COM o suficientemente baixos para serem considerados rentáveis. Os elevados valores dos custos de produção seriam devidos principalmente aos baixos rendimentos de produção dos ésteres nos sistemas reacionais estudados.

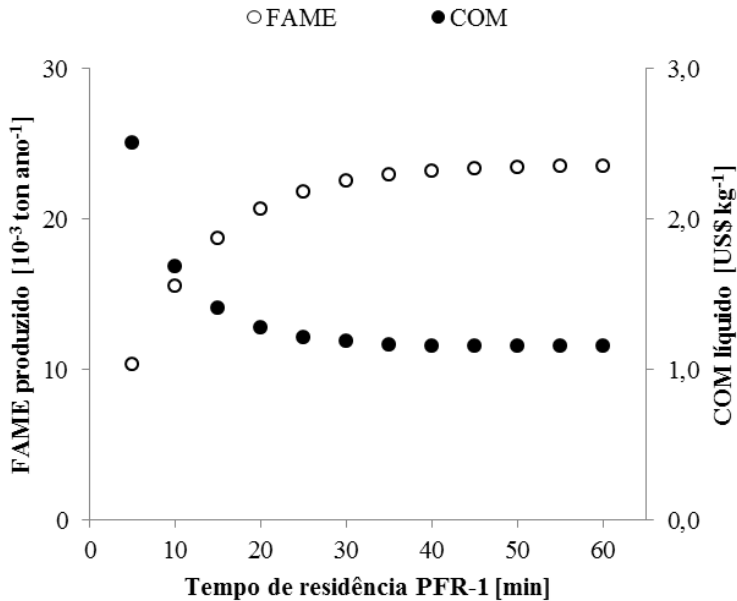
Os valores do FCI variaram para cada constituição de planta segundo o tempo de reação do processo e conseqüentemente a quantidade de ésteres a produzir, ou seja, dependem da capacidade de produção da planta. O valor mínimo do FCI para os três sistemas reacionais foi superior aos 11 milhões de dólares americanos ( $\tau = 5$  min), acrescentando o capital de giro é obtido o valor do capital total de investimento. Os custos diretos, que incluem o EPC, correspondem aproximadamente a 42% do FCI.

Ao analisar os custos de produção observa-se que os custos diretos de operação somam ao redor de 90% dos custos totais de produção. Os custos das matérias-primas, que estão considerados dentro dos custos diretos, seriam responsáveis por 80% dos custos diretos, aproximadamente. Isto significaria que mais de 70% dos custos totais de produção correspondem ao valor gasto com a aquisição das matérias-primas (óleo da polpa de macaúba e álcool de reação).

O custo líquido de manufatura é obtido subtraindo o valor das vendas do glicerol produzido (créditos glicerol) do custo total de produção. Por sua vez o COM unitário é obtido dividindo o custo líquido de manufatura pela produção anual de ésteres.

Finalmente, as Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 foram construídas para apresentar a evolução em função do tempo de reação (tempo de residência no PFR-1) dos valores de produção anual dos ésteres com os três sistemas reacionais (Tabelas 5.11, 5.12 e 5.13) e dos custos estimados na sua produção (Tabelas 5.19, 5.20 e 5.21).

Figura 5.2. Evolução dos custos de manufatura no processamento anual de 40000 toneladas de óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45.

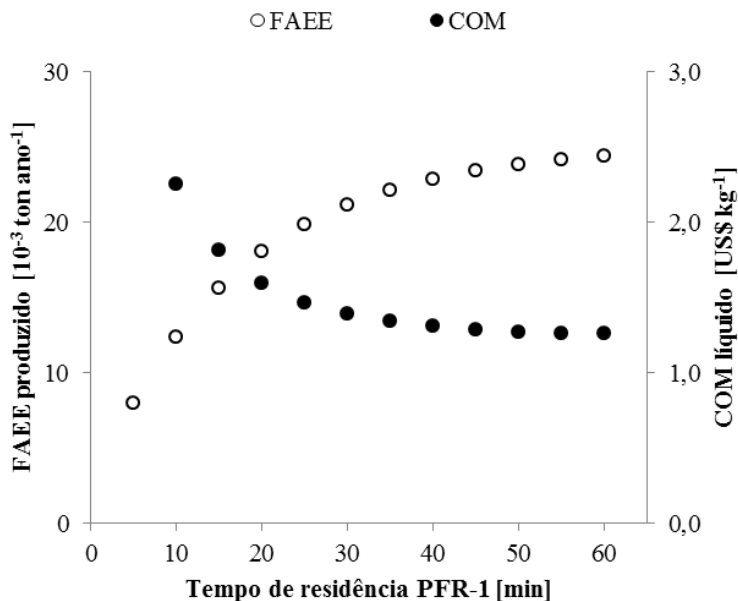


Os resultados correspondentes à produção de FAME a partir do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas estão apresentados na Figura 5.2.

Analogamente, os resultados correspondentes à produção de FAEE usando etanol em condições supercríticas estão apresentados na Figura 5.3 e os correspondentes à produção de FAEE usando etanol em condições supercríticas com adição de 10% de água ao álcool estão apresentados na Figura 5.4.

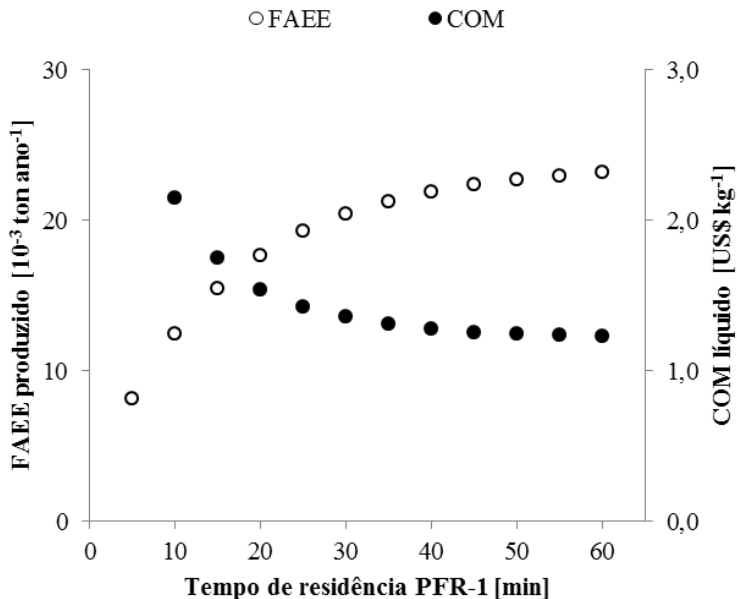


Figura 5.3. Evolução dos custos de manufatura no processamento anual de 40000 toneladas de óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08.



Nas três figuras observa-se que, nos menores tempos de reação, a produção dos ésteres aumenta enquanto que o valor do COM diminui. Esta tendência varia nos tempos maiores, onde os valores dos ésteres produzidos e os dos COM tendem a estabilizar e ficarem constantes. Isto mostraria a importância de obter rendimentos elevados em curtos períodos de tempo para diminuir o COM dos ésteres.

Figura 5.4. Evolução dos custos de manufatura no processamento anual de 40000 toneladas de óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas com adição 10% de água ao álcool. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04.



#### 5.4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na reprodução dos dados apresentados por Lee *et al.* (2011) permitiram validar o fluxograma implementado no SuperPro Designer que foi usado nesta tese para simular o processo de produção dos ésteres a partir das reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas.

Os resultados das simulações permitiram calcular a quantidade de ésteres que seriam produzidos se implementada uma planta industrial com capacidade de processamento de 40000 toneladas de óleo da polpa de macaúba. A quantidade de ésteres produzidos varia em função dos rendimentos das reações que dependem dos tempos de reação (tempo de residência no reator).

Ao comparar os resultados do gasto energético dos três sistemas reacionais, os menores valores foram obtidos no sistema que apresentava menor vazão de mistura reacional, sendo este o sistema que usou metanol como álcool de reação.

Os custos de produção dos três sistemas reacionais não conseguiram atingir valores o suficientemente baixos para serem considerados rentáveis. Isto seria devido, principalmente, a que os rendimentos destes processos não foram muito elevados. No entanto, como os custos das matérias-primas seriam responsáveis por mais de 70% dos custos totais de produção, alguma diminuição significativa nestas despesas teria um efeito importante no valor do COM e, portanto, na rentabilidade do projeto.

Em geral, os dados do sistema reacional com metanol foram melhores na produção dos ésteres e nos custos de produção. Entre os sistemas reacionais com etanol, a utilização do álcool com adição de água teve melhores resultados que quando usado o etanol puro. Isto deixa aberta a possibilidade de utilizar materiais mais econômicos como o álcool retificado e o hidratado, no processo de produção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba.



## **CAPÍTULO 6.**

### **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

---



O trabalho desenvolvido nesta tese abarcou diversas áreas dentro do âmbito da engenharia de alimentos. No Capítulo 2 foi realizado um estudo aprofundado do óleo de macaúba, que é a matéria-prima foco deste estudo, sendo aplicadas diversas técnicas analíticas, desde as mais simples como TLC e as análises de titulação, até outras mais sofisticadas como GC e HPLC. Isto para obter a melhor caracterização deste óleo, não muito estudado, com a qual poderiam ser interpretados os resultados da produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos mediante as reações com álcoois em condições supercríticas.

O Capítulo 3 apresentou os dados das reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas que visavam a produção de ésteres. O planejamento dos experimentos foi baseado em trabalhos previamente realizados pelo grupo de pesquisa, onde a fonte graxa era principalmente o óleo de soja. Assim, variáveis experimentais teriam somente dois níveis, uma vez que as condições de melhor produção de ésteres eram conhecidas nos outros sistemas reacionais estudados. No entanto, não foi possível alcançar rendimentos elevados em nenhuma das condições testadas, mas o efeito das variáveis de reação foi avaliado.

Embora a sequência dos capítulos que é apresentada nesta tese corresponda ao planejamento inicial do projeto, as análises de caracterização do óleo de macaúba tomaram maior importância após a realização dos experimentos de produção dos ésteres. Isto devido à necessidade de entender os mecanismos responsáveis pelos baixos rendimentos obtidos. Assim, mais amostras do óleo da polpa de macaúba, de outros lotes, e amostras do óleo da amêndoa de macaúba foram acrescentadas ao estudo para comparar resultados. Também nesta etapa foi concebida a metodologia para a determinação do potencial de produção de ésteres do óleo da macaúba ou convertibilidade deste óleo. Os resultados da caracterização do óleo e das reações com álcoois em condições supercríticas permitiram deduzir algumas hipóteses para os fenômenos que estariam acontecendo.

No Capítulo 4 foi apresentado um modelo cinético para a produção dos ésteres a partir das reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas. Este modelo cinético foi elaborado considerando as hipóteses e conclusões dos capítulos anteriores. Apesar das limitações experimentais e a complexidade do sistema estudado que impediram a elaboração de um modelo cinético preciso, o modelo apresentado teve complexidade moderada e uma

precisão aceitável. A solução deste modelo não é simples e ferramentas computacionais foram usadas para o cálculo da mesma.

Os dados cinéticos que foram calculados com o modelo matemático apresentado no Capítulo 4 e que melhor se aproximaram dos valores reais, são apropriados para estudar o efeito que produziria a variação dos tempos de reação sobre outras variáveis como os custos de produção em escala industrial. Portanto, com o auxílio de um programa especializado foram simulados os processos de produção dos ésteres.

## 6.1. CONCLUSÕES GLOBAIS

A caracterização dos óleos de macaúba mostrou que os elevados teores de acidez são uma característica comum entre eles, principalmente nos óleos obtidos da polpa do fruto.

O óleo da polpa de macaúba possui principalmente dois grupos de compostos esterificáveis a partir dos qual seriam produzidos os ésteres, eles são os ácidos graxos livres e os triacilglicerídeos. Portanto, os dois principais mecanismos de produção dos ésteres seriam as reações de esterificação e de transesterificação, respectivamente.

A presença de impurezas nos óleos de macaúba compromete o potencial de produção de ésteres. Assim, no óleo da polpa de macaúba usado nas reações, apesar da quantidade de compostos esterificáveis ser superior a 90% a convertibilidade máxima foi de 80%.

A produção dos ésteres nas reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas não apresentou rendimentos muito elevados. No entanto, as variáveis que mais influenciaram a produção dos ésteres foram a temperatura de reação e a vazão de alimentação da mistura reacional, esta última relacionada com o tempo de reação.

O modelo cinético elaborado nesta tese foi baseado nos dois mecanismos de produção de ésteres e apesar de não incluir outros mecanismos importantes como a degradação térmica, ele conseguiu ajustar satisfatoriamente a maioria dos dados experimentais.

As simulações do processo industrial para a produção de ésteres foram baseadas no aumento de escala dos dados experimentais assumindo que os rendimentos na produção dos ésteres seriam similares em larga escala se a razão entre o óleo e álcool de reação fosse mantida constante.



Ao analisar os custos de manufatura dos ésteres obtidos pelos três sistemas reacionais estudados, o processo que usa metanol com álcool da reação seria o mais economicamente atrativo, seguido pelo processo que usa o etanol com adição de 10% de água. No entanto, considerando os preços atuais de insumos e biocombustíveis, nenhum dos sistemas seria rentável.

## 6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As reações do óleo da polpa de macaúba com álcoois em condições supercríticas não foram otimizadas, devido a que não seguem os mesmos mecanismos que as reações com óleos refinados. Recomenda-se explorar esta área e definir as condições de reação para a máxima produção de ésteres. Também é importante aprofundar o estudo dos mecanismos de reação que levam a produção dos ésteres e aqueles que os afetam de maneira negativa.

A abordagem para a elaboração do modelo cinético considerou unicamente as reações de esterificação e transesterificação. Recomenda-se testar o modelo em outros sistemas de reação similares (outras matérias-primas) e também aumentar o escopo do modelo incluindo outros mecanismos como a degradação térmica e a produção dos ésteres nas reações intermediárias da transesterificação.

Finalmente, o estudo da simulação em escala industrial pode ser melhorado se for possível reproduzir o fluxograma de uma planta real e na qual possam realizar-se os ensaios para validar os resultados calculados no simulador.



## **CAPÍTULO 7.**

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---



AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA-Brasil). 2005. Resolução RDC N° 270, de 22/09/2005 – DOU 23/09/2005. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/82d8d2804a9b68849647d64600696f00/RDC\\_n\\_270.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/82d8d2804a9b68849647d64600696f00/RDC_n_270.pdf?MOD=AJPERES)>. Acesso em: 14 nov. 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP-Brasil). 2012. Resolução ANP N° 14, de 11/05/2012 – DOU 18/05/2012. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ra\\_np%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ra_np%2014%20-%202012.xml)>. Acesso em: 05 nov. 2012.

AGROENERGIA SRL (Acrocomiasolutions-Paraguai). 2011. South American oil palm (*Acrocomia aculeata* Jacq.) as a new multipurpose crop. Disponível em: <[http://www.acrocomiasolutions.com/uploads/pdf/acrocomia\\_as\\_a\\_new\\_multipurpose\\_crop.pdf](http://www.acrocomiasolutions.com/uploads/pdf/acrocomia_as_a_new_multipurpose_crop.pdf)>. Acesso em: 25 abr. 2013.

ANÁLISE DAS INFORMAÇÕES DO COMÉRCIO EXTERIOR (ALICEweb), Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC-Brasil). 2013. Importações/Exportações 1997-2013 (on-line). Disponível em: <<http://aliceweb2.mdic.gov.br/index/home#>>. Acesso em: 24 abr. 2013.

ANITESCU, G.; BRUNO, T.J. Fluid properties needed in supercritical transesterification of triglyceride feedstocks to biodiesel fuels for efficient and clean combustion – a review. *The Journal of Supercritical Fluids* 63 (2012) 133-149.

ANDRADE, M.H.C.; VIEIRA, A.S.; AGUIAR, H.F.; CHAVES, J.F.N.; NEVES, R.M.P.S.; MIRANDA, T.L.S.; SALUM, A. 2006a. Óleo do fruto da palmeira macaúba parte II: processo de extração do óleo. In: II ENBTEQ - Encontro Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química / III Seminário ABIQUIM de Tecnologia, São Paulo: ABEQ, 2006.

ANDRADE, M.H.C.; VIEIRA, A.S.; AGUIAR, H.F.; CHAVES, J.F.N.; NEVES, R.M.P.S.; MIRANDA, T.L.S.; SALUM, A. 2006b. Óleo do fruto da palmeira macaúba parte I: uma aplicação potencial para indústrias de alimentos, fármacos e cosméticos. In: II ENBTEQ -

Encontro Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química / III Seminário ABIQUIM de Tecnologia, São Paulo: ABEQ, 2006.

AOQUI, M. 2012. Caracterização do óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeate* (Jacq.) Lodd. ex Mart.) e azeite de oliva (*Olea europaea* L.) virgem extra e seus efeitos sobre dislipidemia e outros parâmetros sanguíneos, tecido hepático e mutagênese em ratos wistar. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Universidade Católica Dom Bosco. Campo Grande, MS.

ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF COST ENGINEERING (AACE-International). 2012. Total cost management framework: an integrated approach to portfolio, program, and project management. Disponível em: <[http://www.aacei.org/non/tcm/TCMFramework\\_WebEdition.pdf](http://www.aacei.org/non/tcm/TCMFramework_WebEdition.pdf)>. Acesso em: 30 abr. 2013.

ASTM Standard D6751-12. Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels, ASTM International: West Conshohocken, USA. 2012. DOI: 10.1520/D6751-12, <[www.astm.org](http://www.astm.org)>.

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy* 87 (2010) 1815-1835.

BAUTISTA, L.F.; VICENTE, G.; RODRÍGUEZ, R.; PACHECO, M. Optimisation of FAME production from waste cooking oil for biodiesel use. *Biomass and Bioenergy* 33 (2009) 862-872.

BERRIOS, M.; MARTÍN, M.A.; CHICA, A.F.; MARTÍN, A. Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 473-479.

BERTOLDI, C.; SILVA, C.; BERNARDON, J.P.; CORAZZA, M.L.; CARDOZO-FILHO, L.; OLIVEIRA, J.V.; CORAZZA, F.C. Continuous production of biodiesel from soybean oil in supercritical ethanol and carbon dioxide as co-solvent. *Energy & Fuels* 23 (2009) 5165-5172.

CAIRES, E.F.; FERRARI, R.A.; MORGANO, M.A. Produtividade e qualidade da soja em função da calagem na superfície em semeadura direta. *Bragantia* 62 (2003) 283-290.

CHEM-ESSEN, Inc. 2014. Mol-Instincts. Web search (on-line). Disponível em: <<http://search.molinstincts.com/search/searchTextForm.ce>>. Acesso em: 24 out. 2014.

CICONINI, G.; FAVARO, S.P.; ROSCOE, R.; MIRANDA, C.H.B.; TAPETI, C.F.; MIYAHIRA, M.A.M.; BEARARI, L.; GALVANI, F.; BORSATO, A.V.; COLNAGO, L.A.; NAKA, M.H. Biometry and oil contents of *Acrocomia aculeata* fruits from the cerrados and pantanal biomes in mato grosso do sul, brazil. *Industrial Crops and Products* 45 (2013) 208-214.

COIMBRA, M.C.; JORGE, N. Proximate composition of guariroba (*Syagrus oleracea*), jeriva (*Syagrus romanzoffiana*) and macauba (*Acrocomia aculeata*) palm fruits. *Food Research International* 44 (2011) 2139-2142.

CONCEIÇÃO, L.D.H.C.S.; JUNQUEIRA, N.T.V.; LICURGO, F.M.S.; ANTONIASSI, R.; WILHELM, A.E.; BRAGA, M.F. 2012. Teor de óleos em frutos de diferentes espécies de macaubeira (*Acrocomia spp.*). In: XXII Congresso Brasileiro de Fruticultura, Bento Gonçalves, Brasil, 2012.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management* 50 (2009a) 923-927.

DEMIRBAS, A. Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. *Biomass and Bioenergy* 33 (2009b) 113-118.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science* 31 (2005) 466-487.

DESHPANDE, A.; ANITESCU, G.; RICE, P.A.; TAVLARIDES, L.L. Supercritical biodiesel production and power cogeneration: Technical and economic feasibilities. *Bioresource Technology* 101 (2010) 1834-1843.

FARIAS, T.M. 2010. Biometria e processamento dos frutos da macaúba (*Acrocomia sp*) para produção de óleos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M.J.N.; RAPOSO, I.; MENDES, J.F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J.M. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management* 26 (2006) 487-494.

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

GONZALEZ, S.L. 2012. Produção contínua de biodiesel por transesterificação de óleo do fruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e óleo de fritura em metanol e em etanol supercrítico. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC.

GONZALEZ, S.L.; SYCHOSKI, M.M.; NAVARRO-DÍAZ, H.J.; CALLEJAS, N.; SAIBENE, M.; VIEITEZ, I.; JACHMANIAN, I.; SILVA, C.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J.V. Continuous catalyst-free production of biodiesel through transesterification of soybean fried oil in supercritical methanol and ethanol. *Energy & Fuels* 27 (2013) 5253-5259.

HAAS, M.J.; McALOON, A.J.; YEE, W.C.; FOGLIA, T.A. A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technology* 97 (2006) 671-678.

HE, H.; SUN, S.; WANG, T.; ZHU, S. Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 84 (2007) 399-404.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). 2011. Technology roadmap – Biofuels for transport. Disponível em:



<[http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Biofuels\\_Roadmap.pdf](http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Biofuels_Roadmap.pdf)>. Acesso em: 22 abr. 2013.

KASTEREN, J.M.N.V.; NISWORO, A.P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resources, Conservation and Recycling* 50 (2007) 442-458.

KIWJAROUN, C.; TUBTIMDEE, C.; PIUMSOMBOON, P. LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. *Journal of Cleaner Production* 17 (2009) 143-153.

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

LEE, S.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Process simulation and economic analysis of biodiesel processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol. *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011) 2626-2642.

MARCHETTI, J.M.; ERRAZU, A.F. Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant. *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 2160-2164.

MARULANDA, V.F.; ANISTESCU, G.; TAVLARIDES, L.L. Biodiesel fuels through a continuous flow process of chicken fat supercritical transesterification. *Energy & Fuels* 24 (2010) 253-260.

MARULANDA, V.F. Biodiesel production by supercritical methanol transesterification: process simulation and potential environmental impact assessment. *Journal of Cleaner Production* 33 (2012) 109-116.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (MME/EPE-Brasil). 2012. Plano decenal de expansão de energia 2021. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2013/PDE2021.pdf>>. Acesso em: 22 abr. 2013.

MORAIS, S.; MATA, T.M.; MARTINS, A.A.; PINTO, G.A.; COSTA, C.A.V. Simulation and life cycle assessment of process design alternatives for biodiesel production from waste vegetable oils. *Journal of Cleaner Production* 18 (2010) 1251-1259.

MOTTA, P.E.F.; CURI, N.; OLIVEIRA-FILHO, A.T.; GOMES, J.B.V. Ocorrência de macaúba em minas gerais: relação com atributos climáticos, pedológicos e vegetacionais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 37 (2002) 1023-1031.

NAVARRO-DÍAZ, H.J.; GONZALEZ, S.L.; IRIGARAY, B.; VIEITEZ, I.; JACHMANIÁN, I.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J.V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. *The Journal of Supercritical Fluids* 93 (2014) 130-137.

OBERLAENDER, D.; BOHN, E. 2008. *Acrocomia aculeata*: its potential cultivation as a multipurpose crop. Disponível em: <[http://www.acrocomiasolutions.com/uploads/pdf/acrocomia\\_aculeata1.pdf](http://www.acrocomiasolutions.com/uploads/pdf/acrocomia_aculeata1.pdf)>. Acesso em: 25 abr. 2013.

PINNARAT, T.; SAVAGE, P.E. Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 6801-6808.

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

RATHORE, V.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel* 86 (2007) 2650-2659.

RODRIGUES, H.S. 2007. Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira latino americana macaúba (*Acrocomia aculeata*). Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, Riberão Preto.

SILVA, C.; LIMA, A.P.; CASTILHOS, F.; FILHO, L.C.; OLIVEIRA, J.V. Non-catalytic production of fatty acid ethyl esters from soybean oil

with supercritical ethanol in a two-step process using a microtube reactor. *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 526-532.

SILVA, C.; WESCHENFELDER, T.A.; ROVANI, S.; CORAZZA, F.C.; CORAZZA, M.L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J.V. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 5304-5309.

SILVA, G.C.R.; ANDRADE, M.H.C. Development and simulation of a new oil extraction process from fruit of macauba palm tree. *Journal of Food Process Engineering* 36 (2013) 134-145.

TAPETI, C.F.; FAVARO, S.P.; ROSCOE, R.; CICONINI, G.; MIYAHIRA, M.A.M.; PLEIN, G.S.; SANTOS, G.P.; SOUZA, A.D.V.; BISOLI, E. 2010. Caracterização físico-química do óleo da polpa de macaúba obtido de frutos secos a diferentes tempos. In: *Anais do IV Congresso Brasileiro de Mamona / I Simpósio Internacional de Oleaginosas energéticas*, João Pessoa-PB. 2010. p. 1840-1844.

TRENTIN, C.M.; LIMA, A.P.; ALKIMIM, I.P.; SILVA, C.; CASTILHOS, F.; MAZUTTI, M.A.; OLIVEIRA, J.V. Continuous catalyst-free production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in microtube reactor using supercritical carbon dioxide as co-solvent. *The Journal of Supercritical Fluids* 56 (2011) 283-291.

TURTON, R.; BAILIE, R.C.; WHITING, W.B.; SHAEIWITZ, J.A. *Analysis, synthesis, and design of chemical process*. 2<sup>a</sup> Ed. New Jersey: Prentice Hall. 2003. 987 p.

USDA – FOREIGN AGRICULTURAL SERVICE (FAS). 2013. *Reporte GAIN N° BR0908: Brazil, oilseeds and products annual*. Disponível em: [http://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Oilseeds%20and%20Products%20Annual\\_Brasilia\\_Brazil\\_3-28-2013.pdf](http://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Oilseeds%20and%20Products%20Annual_Brasilia_Brazil_3-28-2013.pdf). Acesso em: 30 abr. 2013.

VASUDEVAN, P.T.; BRIGGS, M. Biodiesel production-current state of the art and challenges. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 35 (2008) 421-430.

VIEITEZ, I.; IRIGARAY, B.; CASULLO, P.; PARDO, M.J.; GROMPONE, M.A.; JACHMANIÁN, I. Effect of free fatty acids on the efficiency of the supercritical ethanolysis of vegetable oils from different origins. *Energy & Fuels* 26 (2012) 1946-1951.

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; ALCKMIN, I.; BORGES, G.R.; CORAZZA, F.C.; OLIVEIRA, J.V.; GROMPONE, M.A.; JACHMANIÁN, I. Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures. *Renewable Energy* 35 (2010) 1976-1981.

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; BORGES, G.R.; CORAZZA, F.C.; OLIVEIRA, J.V.; GROMPONE, M.A.; JACHMANIÁN, I. Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol-water mixtures. *Energy & Fuels* 22 (2008) 2805-2809.

VIEITEZ, I.O. 2010a. Transesterificação em álcoois supercríticos como alternativa para a produção de biodiesel. Disponível em: <<http://institutoideal.org/ecologicas/wp-content/uploads/2012/08/06-Ignacio-Vieitez-Osorio.pdf>>. Acesso em: 30 abr. 2013.

VIEITEZ, I.O. 2010b. Transesterificación en alcoholes supercríticos como alternativa para la producción de biodiesel. Tese (Doutorado em Química). Universidad de la República. Montevideú, Uruguai.

WEN, D.; JIANG, H.; ZHANG, K. Supercritical fluids technology for clean biofuel production. *Progress in Natural Science* 19 (2009) 273-284.

WEST, A.H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS plant. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6587-6601.

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

## **ANEXOS**

---



## ANEXO A

### PRODUÇÃO CIENTÍFICA

#### Artigo em revista internacional

- HELMUT J. NAVARRO-DÍAZ, SAMANTHA L. GONZALEZ, BRUNO IRIGARAY, IGNACIO VIEITEZ, IVÁN JACHMANIÁN, HAIKO HENSE, J. VLADIMIR OLIVEIRA, Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. **The Journal of Supercritical Fluids** 93 (2014) 130-137.

#### Trabalhos em congressos internacionais

- NAVARRO-DÍAZ H.J., CALLEJAS N., SAIBENE M., GONZALEZ S.L., IRIGARAY B., VIEITEZ I., JACHMANIÁN I., OLIVEIRA J.V. Estudio del aceite del fruto de la palmera macauba (*Acrocomia aculeata*) para la elaboración de biodiesel. In: 1er Congreso Iberoamericano de Ingenieros de Alimentos (CIIAL), Montevideo, Uruguay, 2012.
- I. VIEITEZ, H. NAVARRO-DÍAZ, S. GONZALEZ, N. CALLEJAS, M. SAIBENE, B. IRIGARAY, I. JACHMANIÁN, J.V. DE OLIVEIRA. Evaluation of macauba oil (*Acrocomia aculeata*) as raw material for supercritical methanolysis and ethanolysis. In: 104th AOCS Annual Meeting & Expo, Montréal, Québec, Canada, 2013.
- NAVARRO-DÍAZ, H.J., GONZALEZ, S.L., IRIGARAY, B., VIEITEZ, I., JACHMANIÁN, I., CARCIOFI, B.A.M., DE OLIVEIRA, J.V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: characterization and conversion to biodiesel by the supercritical method. In: III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids (PROSCIBA), Cartagena de Indias, Colombia, 2013.

- H. J. NAVARRO-DÍAZ, S. L. GONZALEZ, H. HENSE, J.V. OLIVEIRA, I. VIEITEZ, I. JACHMANIÁN. Influencia de la temperatura de reacción sobre los ésteres metílicos y etílicos producidos a partir del aceite de macaúba en alcoholes supercríticos. In: III Reunión Interdisciplinaria de Tecnología y Procesos Químicos (RITEQ), Los Cocos, Córdoba, Argentina, 2014.

#### Trabalhos em congressos nacionais

- HELMUT JOÉL NAVARRO-DÍAZ, SAMANTHA LEMKE GONZALEZ, IGNACIO VIEITEZ, IVÁN JACKMANIÁN, HAIKO HENSE, JOSÉ VLADIMIR OLIVEIRA. Caracterização físico-química do óleo de macaúba visando a produção de biodiesel. In: I Congresso Brasileiro de Macaúba: Consolidação da cadeia produtiva, Patos de Minas, MG, 2013.
- SAMANTHA LEMKE GONZALEZ, HELMUT JOÉL NAVARRO-DÍAZ, IGNACIO VIEITEZ, IVÁN JACKMANIÁN, HAIKO HENSE, JOSÉ VLADIMIR OLIVEIRA. Produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) a partir do óleo de macaúba em etanol supercrítico. In: I Congresso Brasileiro de Macaúba: Consolidação da cadeia produtiva, Patos de Minas, MG, 2013.



## ANEXO B

**RESULTADOS DA REAÇÃO  
DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA  
COM ÁLCOOIS EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS**

Tabela B.1. Teores de FAME obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:MeOH]	Teor de FAME [%]				
			Vazão de alimentação [mL min <sup>-1</sup> ]				
			1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
573	10	1:0,72	45,9	45,1	46,0	31,8	22,3
623	10	1:0,72	50,5	50,7	49,1	50,0	44,8
573	20	1:0,72	56,1	52,6	53,0	52,9	50,6
623	20	1:0,72	33,8	44,8	46,4	48,1	57,2
573	10	1:1,45	49,6	49,8	51,8	47,5	47,3
623	10	1:1,45	33,9	35,0	37,9	52,4	53,9
573	20	1:1,45	55,6	54,6	55,4	55,7	53,6
623	20	1:1,45	54,6	53,6	55,9	56,1	57,8

Tabela B.2. Teores de TAG obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:MeOH]	Teor de TAG [%]				
			Vazão de alimentação [mL min <sup>-1</sup> ]				
			1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
573	10	1:0,72	5,9	6,1	5,9	9,5	11,8
623	10	1:0,72	3,8	4,3	5,1	4,9	6,2
573	20	1:0,72	3,4	4,2	4,1	4,2	4,7
623	20	1:0,72	3,9	4,0	4,4	5,4	6,0
573	10	1:1,45	3,0	3,5	4,4	5,5	6,5
623	10	1:1,45	3,8	3,4	4,1	4,3	6,6
573	20	1:1,45	2,9	3,8	3,6	3,5	4,0
623	20	1:1,45	2,6	2,9	2,9	3,4	3,0

Tabela B.3. Teores de FFA obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:MeOH]	Teor de FFA [%]				
			Vazão de alimentação [mL min <sup>-1</sup> ]				
			1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
573	10	1:0,72	25,2	25,8	27,5	34,8	41,2
623	10	1:0,72	18,1	19,4	22,1	22,4	26,0
573	20	1:0,72	18,4	19,1	20,4	20,5	22,0
623	20	1:0,72	18,2	19,2	20,2	20,3	21,6
573	10	1:1,45	18,8	20,1	22,8	24,2	26,7
623	10	1:1,45	19,8	21,0	21,2	23,4	23,6
573	20	1:1,45	15,9	16,6	16,0	18,6	22,7
623	20	1:1,45	13,8	14,6	15,7	15,5	17,2

Tabela B.4. Teores de FAEE obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	Teor de FAEE [%]				
			Vazão de alimentação [mL min <sup>-1</sup> ]				
			1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
573	10	1:1,04	44,9	43,4	43,1	41,7	40,7
623	10	1:1,04	47,4	47,3	44,9	44,5	42,5
573	20	1:1,04	54,3	53,2	52,3	45,3	44,8
623	20	1:1,04	37,2	46,8	55,4	44,8	41,7
573	10	1:2,08	55,3	45,0	44,4	43,5	41,3
623	10	1:2,08	59,5	50,1	41,2	41,0	34,0
573	20	1:2,08	59,6	56,1	53,8	50,8	48,1
623	20	1:2,08	52,0	55,5	64,4	38,7	35,6

Tabela B.5. Teores de TAG obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	Teor de TAG [%]				
			Vazão de alimentação [mL min <sup>-1</sup> ]				
			1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
573	10	1:1,04	6,2	6,5	6,6	7,8	9,3
623	10	1:1,04	4,1	4,6	5,3	6,3	6,8
573	20	1:1,04	3,8	4,1	5,4	6,1	7,1
623	20	1:1,04	2,5	3,4	5,2	6,2	7,0
573	10	1:2,08	3,6	3,9	5,0	6,5	7,1
623	10	1:2,08	3,1	3,9	5,9	7,2	8,9
573	20	1:2,08	3,1	3,4	3,9	4,7	5,4
623	20	1:2,08	3,4	3,5	3,9	6,6	7,4

Tabela B.6. Teores de FFA obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	Teor de FFA [%]				
			Vazão de alimentação [mL min <sup>-1</sup> ]				
			1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
573	10	1:1,04	25,9	26,9	27,1	28,9	30,8
623	10	1:1,04	21,8	24,3	25,5	26,2	27,5
573	20	1:1,04	16,8	19,7	20,9	24,8	26,0
623	20	1:1,04	20,0	20,0	21,6	26,0	28,1
573	10	1:2,08	17,2	20,0	23,1	25,6	28,4
623	10	1:2,08	16,1	20,9	26,4	28,6	32,3
573	20	1:2,08	13,0	15,6	17,2	19,4	23,8
623	20	1:2,08	13,3	13,2	15,9	26,3	30,4

Tabela B.7. Teores de FAEE obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	Teor de FAEE [%]				
			Vazão de alimentação [mL min <sup>-1</sup> ]				
			1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
573	10	1:1,04	46,7	47,1	45,8	44,8	45,4
623	10	1:1,04	49,5	46,1	44,2	43,0	39,9
573	20	1:1,04	55,3	53,1	51,9	49,7	45,9
623	20	1:1,04	44,9	47,6	49,9	59,5	54,9
573	10	1:2,08	42,0	38,5	28,1	29,0	29,3
623	10	1:2,08	41,6	34,8	33,1	27,4	28,0
573	20	1:2,08	35,0	44,6	34,5	34,7	35,8
623	20	1:2,08	42,9	46,4	47,6	33,5	35,3

Tabela B.8. Teores de TAG obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	Teor de TAG [%]				
			Vazão de alimentação [mL min <sup>-1</sup> ]				
			1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
573	10	1:1,04	3,4	4,2	4,6	4,8	6,0
623	10	1:1,04	3,5	4,5	5,0	5,8	7,4
573	20	1:1,04	3,0	3,6	4,4	5,0	5,9
623	20	1:1,04	2,6	3,1	2,9	3,7	3,7
573	10	1:2,08	5,6	6,6	8,1	9,3	10,1
623	10	1:2,08	5,7	7,0	8,1	9,7	10,4
573	20	1:2,08	5,1	6,3	7,1	8,4	8,5
623	20	1:2,08	4,5	5,3	6,4	8,7	8,6

Tabela B.9. Teores de FFA obtidos nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	Teor de FFA [%]				
			Vazão de alimentação [mL min <sup>-1</sup> ]				
			1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
573	10	1:1,04	22,4	23,0	24,0	24,6	25,6
623	10	1:1,04	22,8	23,7	24,1	27,2	29,3
573	20	1:1,04	17,2	17,7	19,6	22,6	25,3
623	20	1:1,04	14,7	16,0	15,1	16,0	19,2
573	10	1:2,08	26,6	29,1	34,4	35,8	36,5
623	10	1:2,08	26,0	29,3	30,6	35,0	35,9
573	20	1:2,08	23,8	27,0	29,5	31,1	32,1
623	20	1:2,08	23,0	22,6	24,1	30,6	32,4

Tabela B.10. Efetividades de produção de FAEE nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:MeOH]	Percentual do rendimento máximo de FAME [%]				
			Vazão de alimentação [mL min <sup>-1</sup> ]				
			1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
573	10	1:0,72	57	56	57	40	28
623	10	1:0,72	63	63	61	62	56
573	20	1:0,72	70	66	66	66	63
623	20	1:0,72	42	56	58	60	71
573	10	1:1,45	62	62	65	59	59
623	10	1:1,45	42	44	47	65	67
573	20	1:1,45	69	68	69	70	67
623	20	1:1,45	68	67	70	70	72

Tabela B.11. Efetividades de produção de FAEE nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas.

Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	Percentual do rendimento máximo de FAEE [%]				
			Vazão de alimentação [mL min <sup>-1</sup> ]				
			1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
573	10	1:1,04	56	54	54	52	51
623	10	1:1,04	59	59	56	56	53
573	20	1:1,04	68	66	65	57	56
623	20	1:1,04	46	58	69	56	52
573	10	1:2,08	69	56	55	54	52
623	10	1:2,08	74	63	51	51	42
573	20	1:2,08	74	70	67	63	60
623	20	1:2,08	65	69	80	48	44

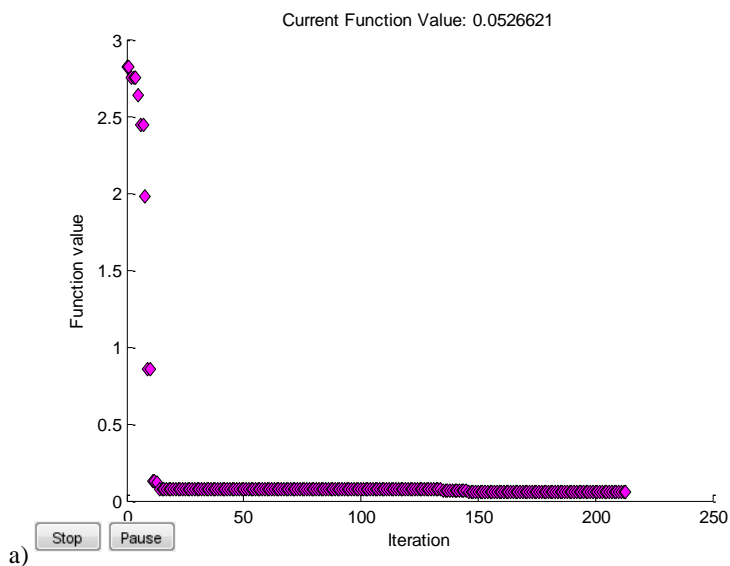
Tabela B.12. Efetividades de produção de FAEE nas reações do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool.

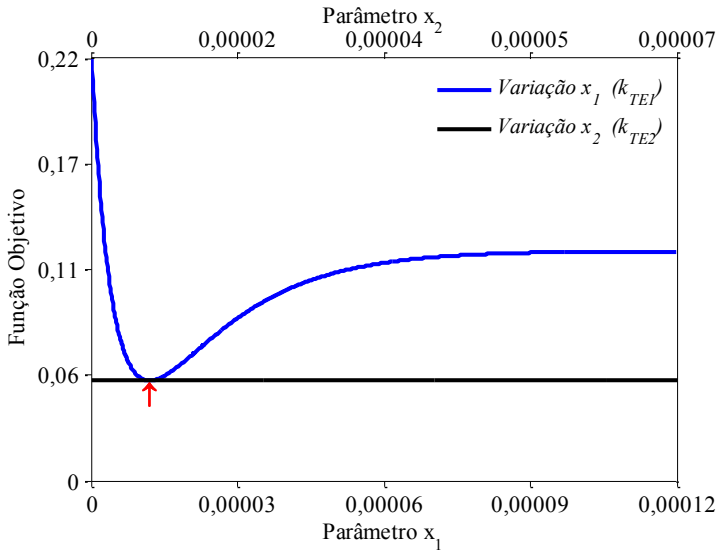
Temp. [K]	Pressão [MPa]	Razão mássica [óleo:EtOH]	Percentual do rendimento máximo de FAEE [%]				
			Vazão de alimentação [mL min <sup>-1</sup> ]				
			1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
573	10	1:1,04	58	59	57	56	57
623	10	1:1,04	62	58	55	54	50
573	20	1:1,04	69	66	65	62	57
623	20	1:1,04	56	59	62	74	69
573	10	1:2,08	52	48	35	36	37
623	10	1:2,08	52	43	41	34	35
573	20	1:2,08	44	56	43	43	45
623	20	1:2,08	54	58	59	42	44

## ANEXO C

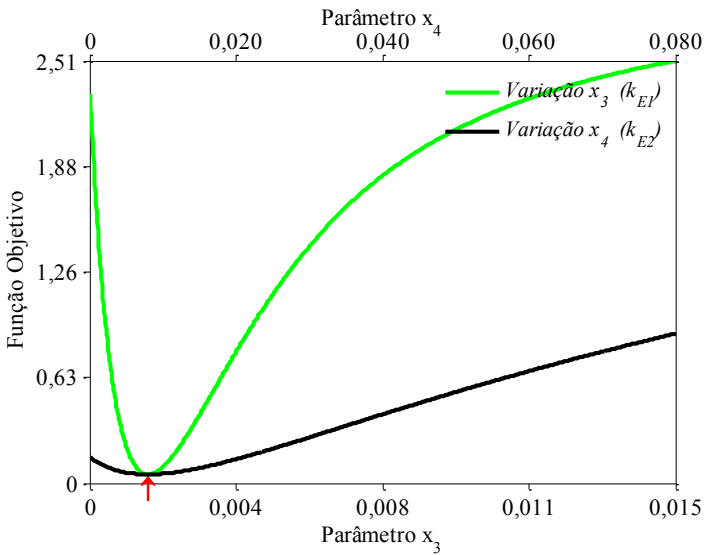
## RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO MODELO CINÉTICO

Figura C.1. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 573 K, 10 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:0,72.





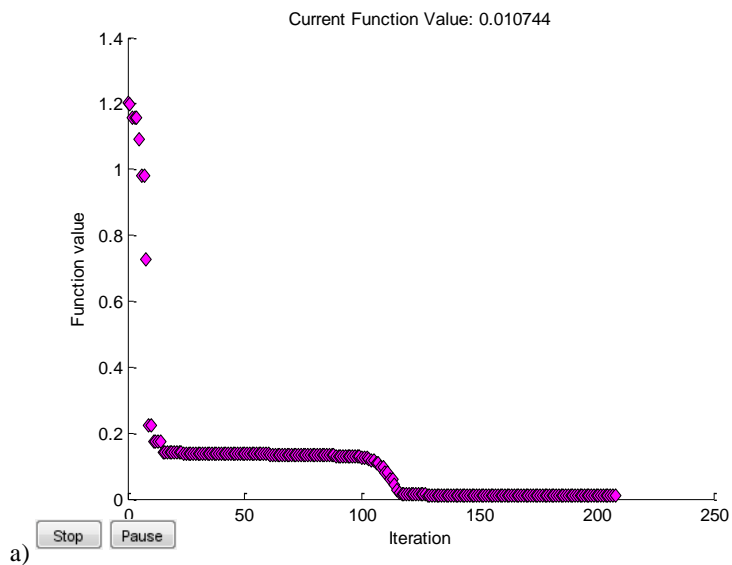
b)

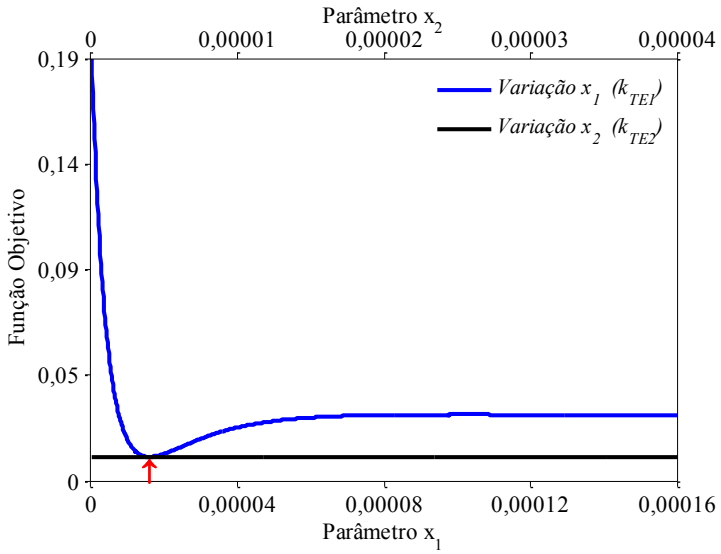


c)

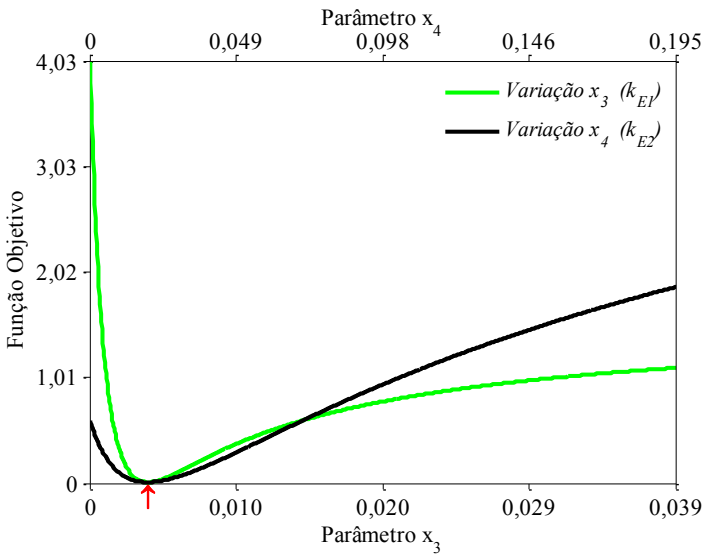


Figura C.2. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 623 K, 10 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:0,72.



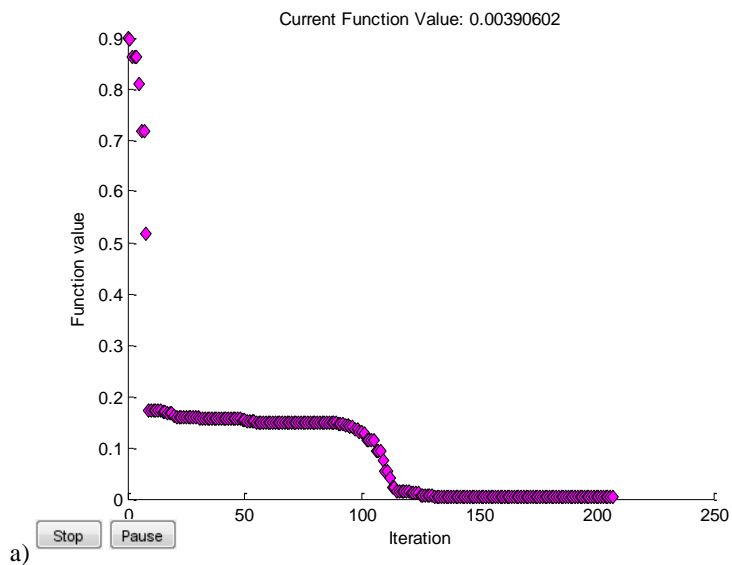


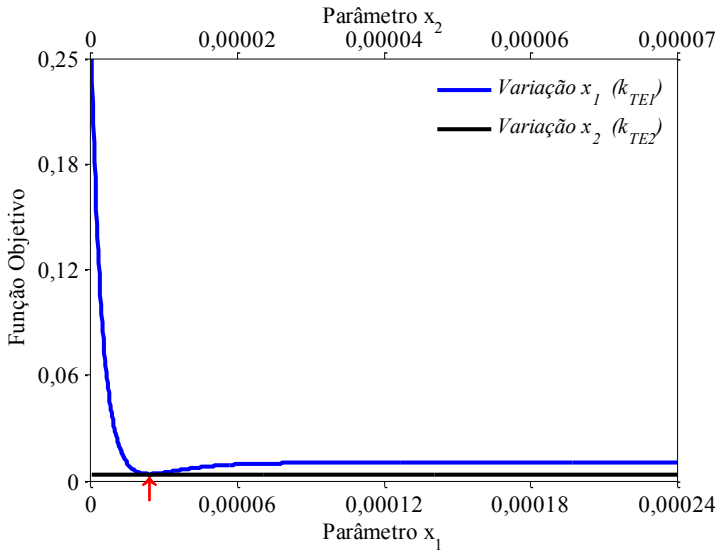
b)



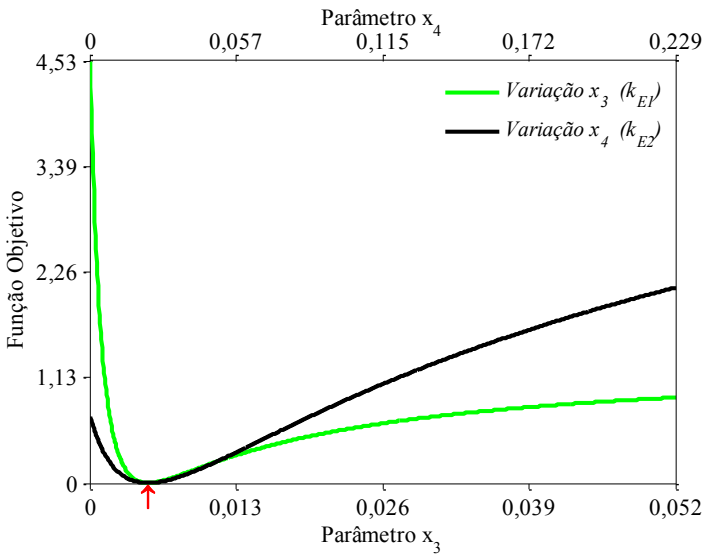
c)

Figura C.3. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) `fminsearch`, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:0,72.



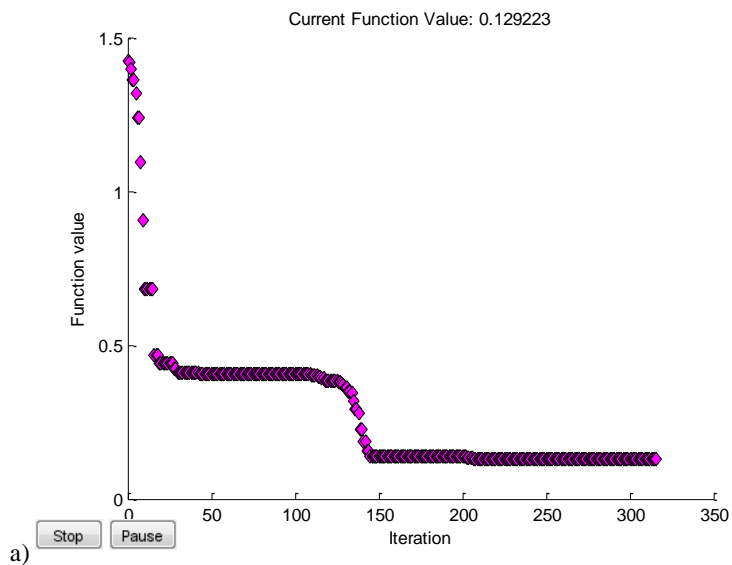


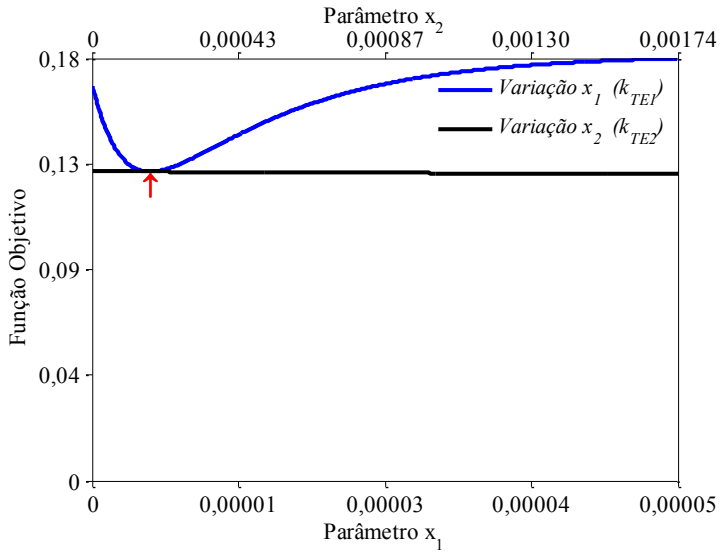
b)



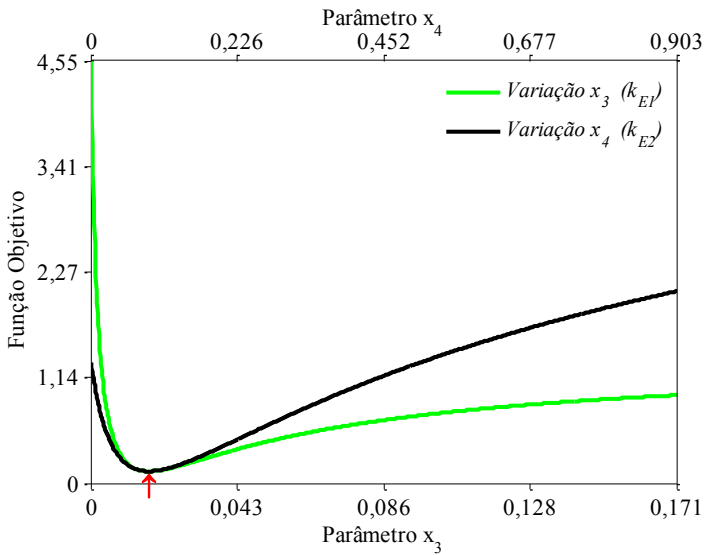
c)

Figura C.4. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 623 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:0,72.



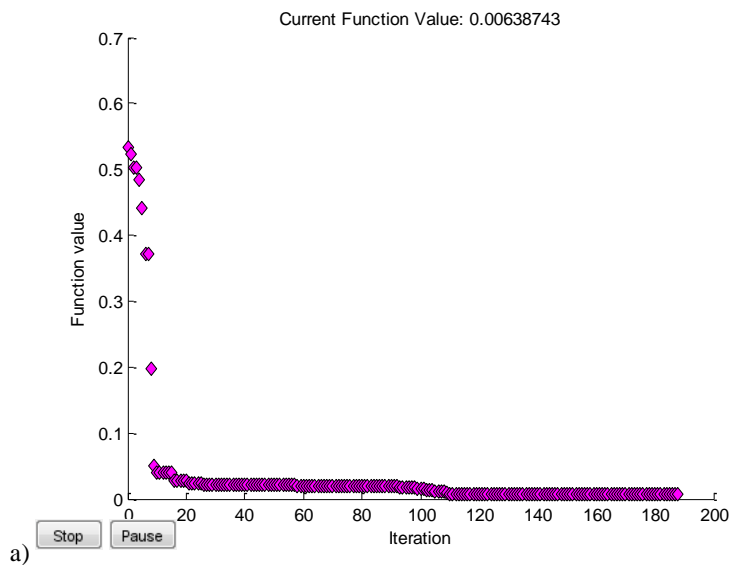


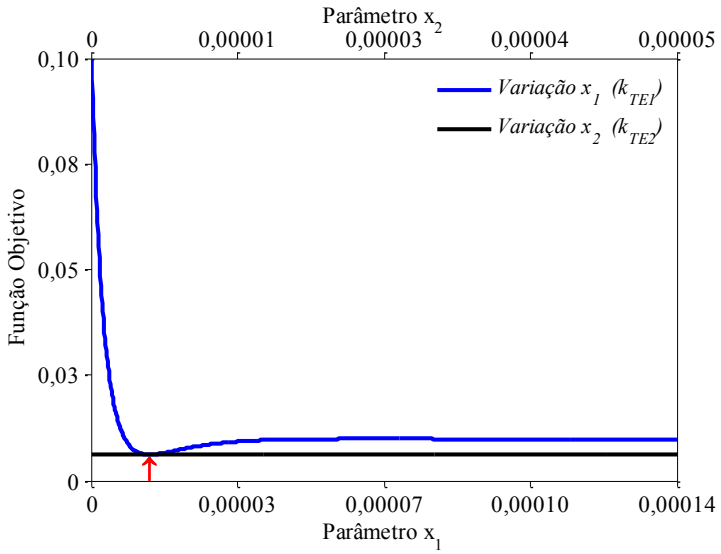
b)



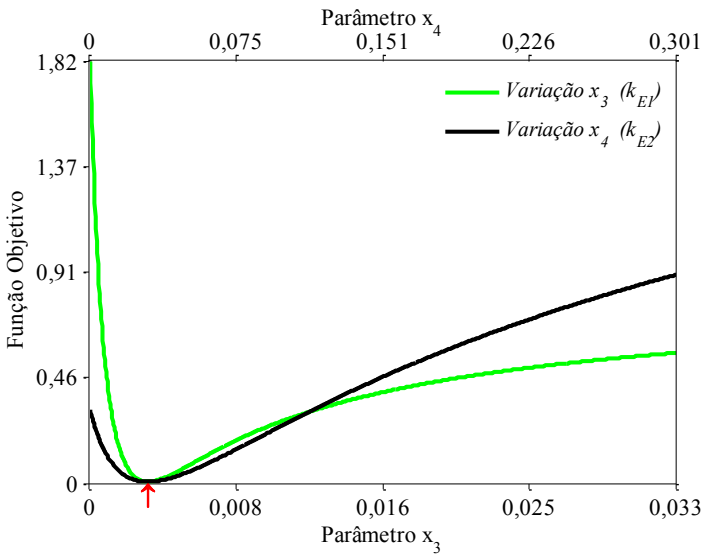
c)

Figura C.5. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) `fminsearch`, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 573 K, 10 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45.





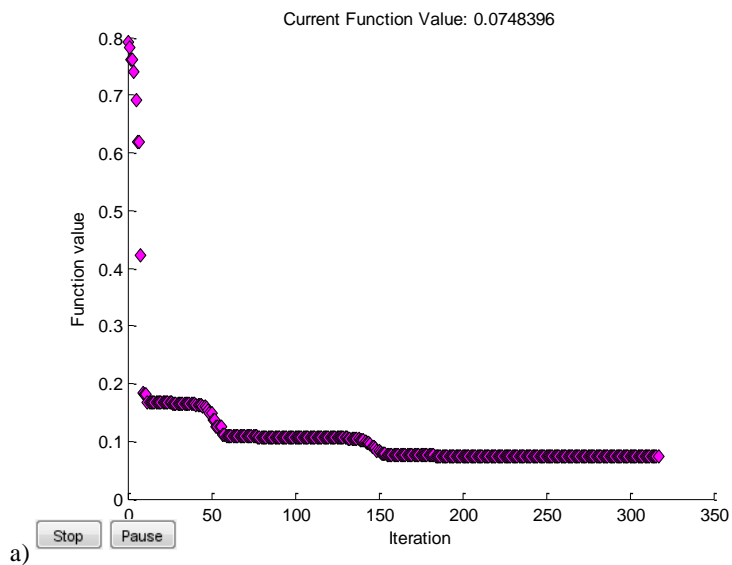
b)

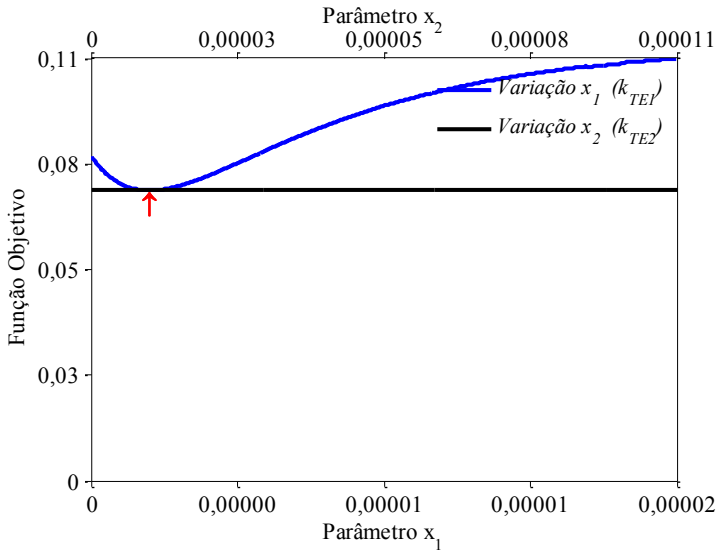


c)

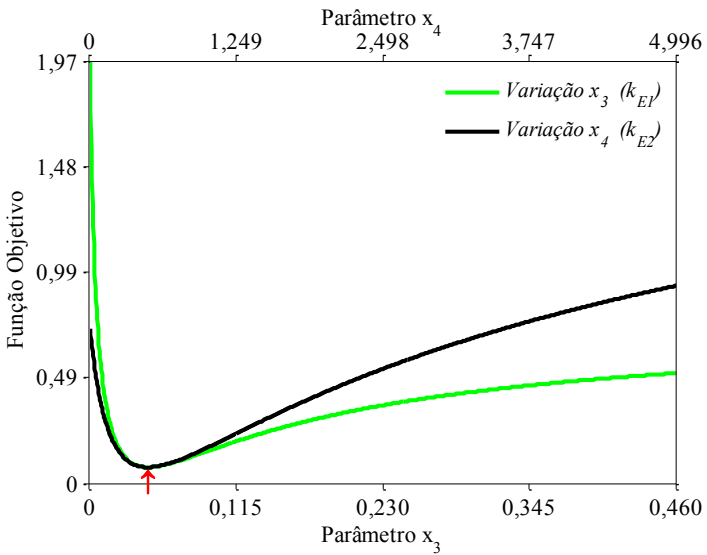


Figura C.6. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 623 K, 10 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45.



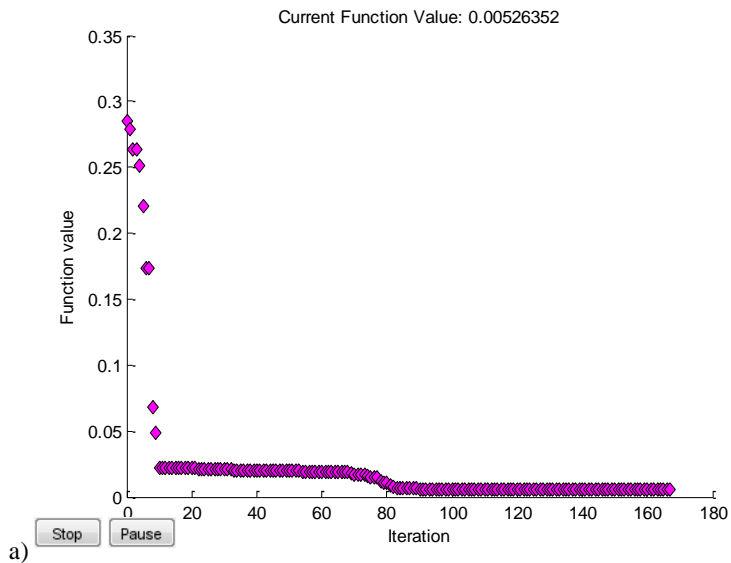


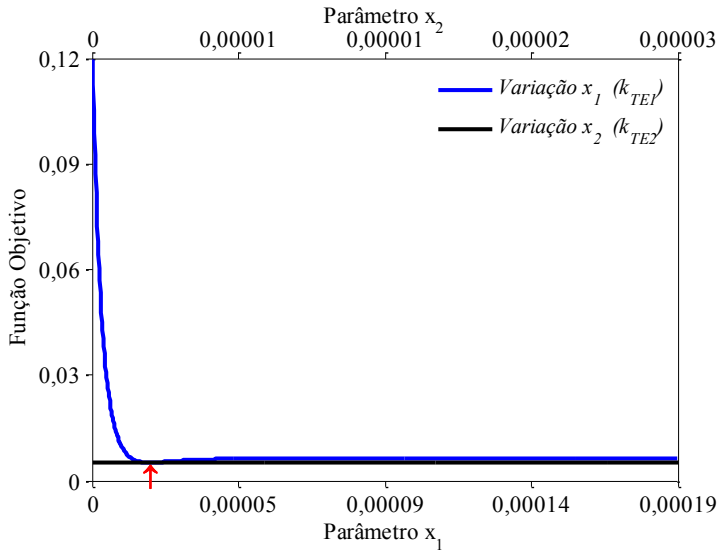
b)



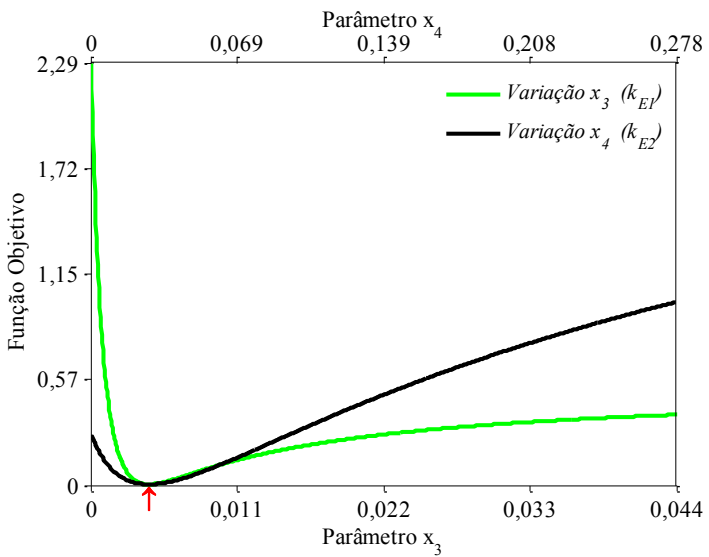
c)

Figura C.7. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) `fminsearch`, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45.



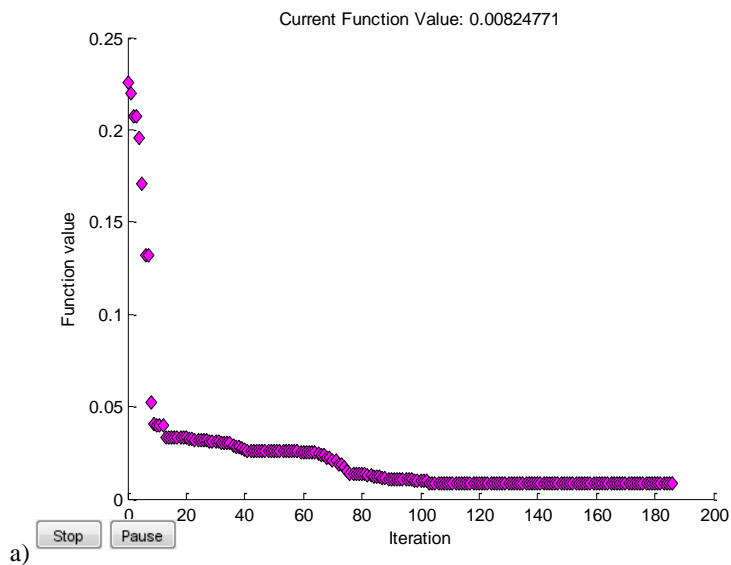


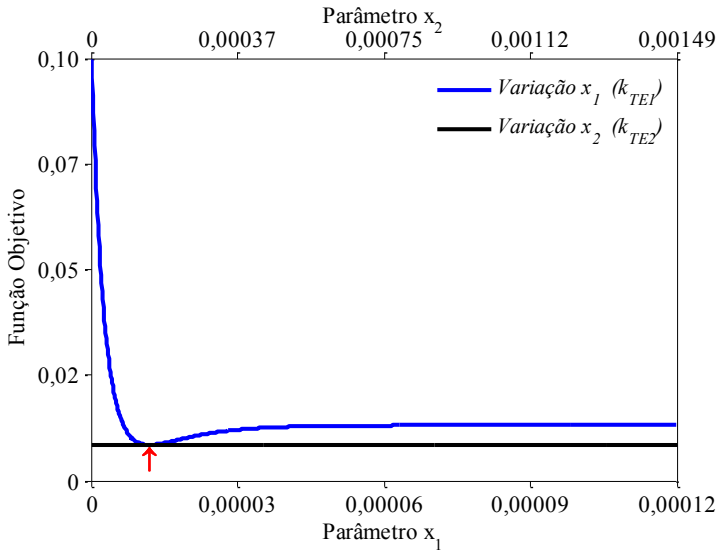
b)



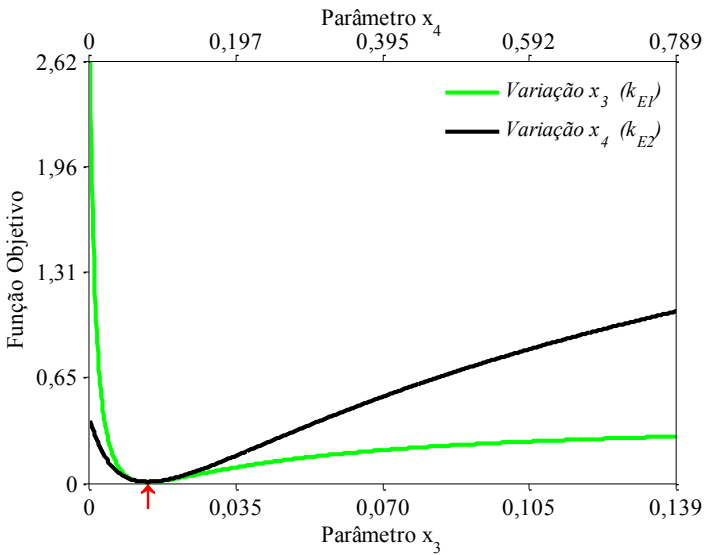
c)

Figura C.8. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 623 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45.



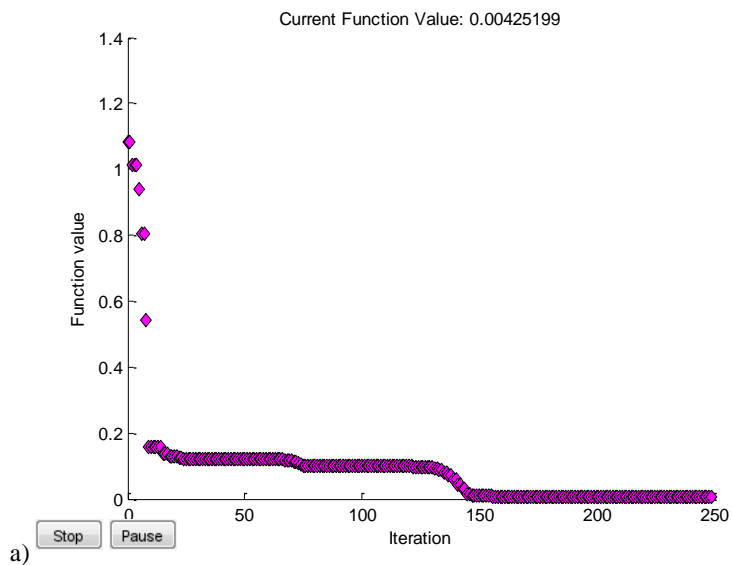


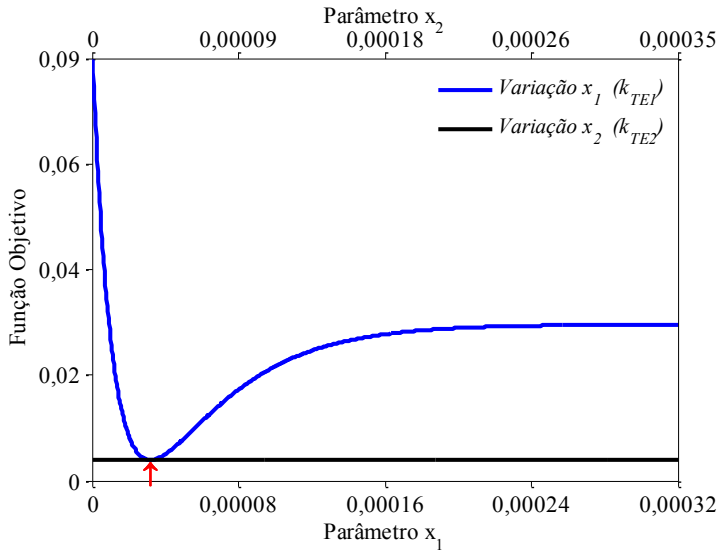
b)



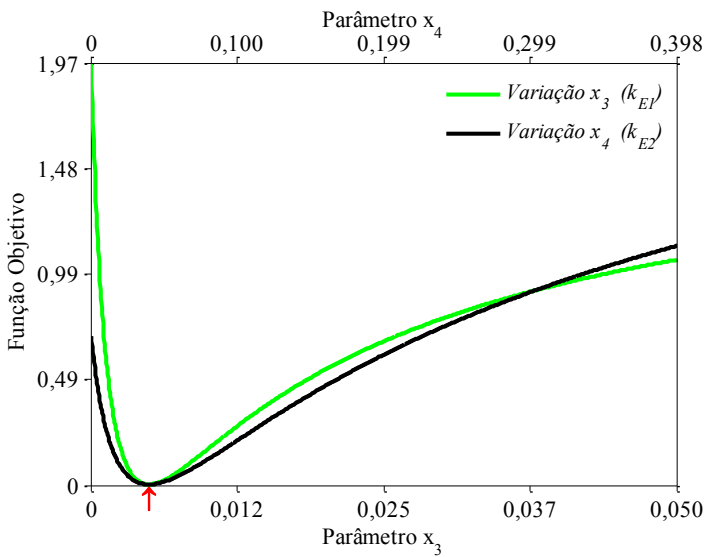
c)

Figura C.9. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 573 K, 10 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04.





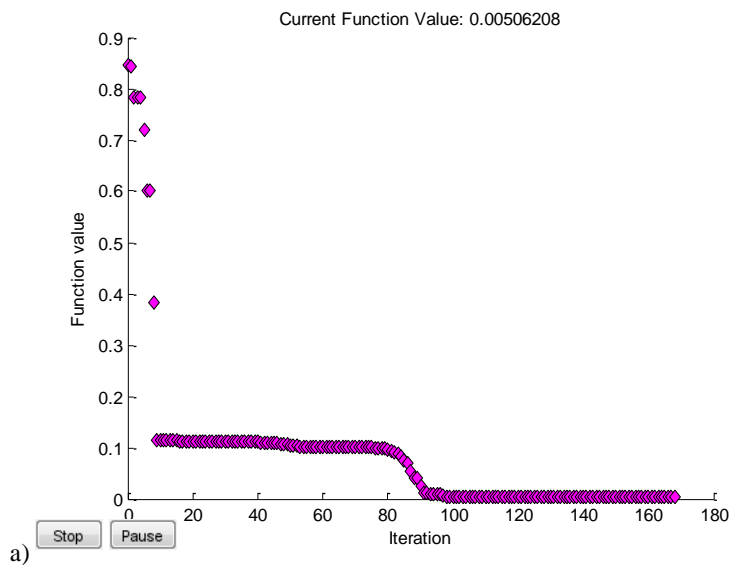
b)

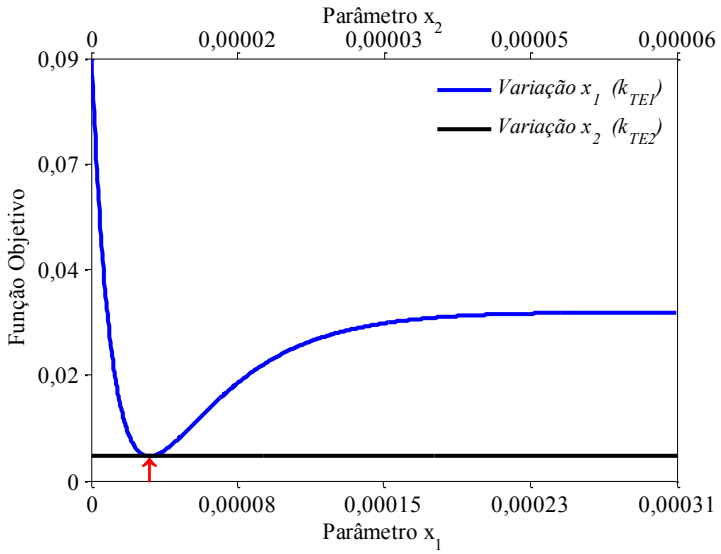


c)

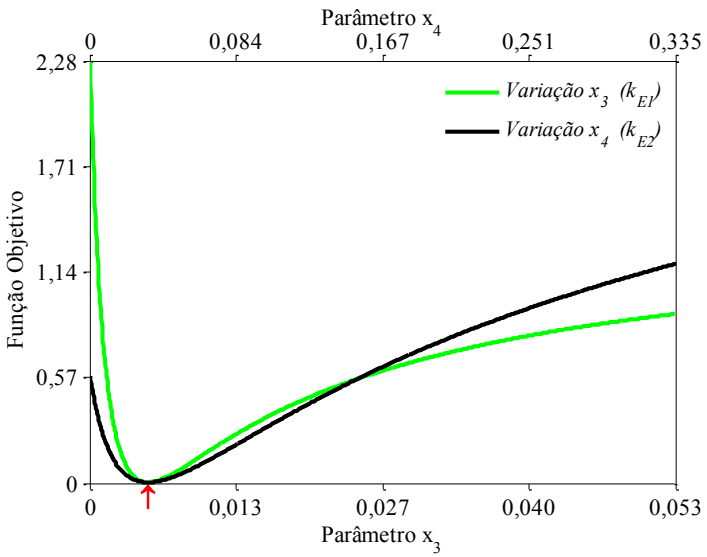


Figura C.10. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) `fminsearch`, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 623 K, 10 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04.



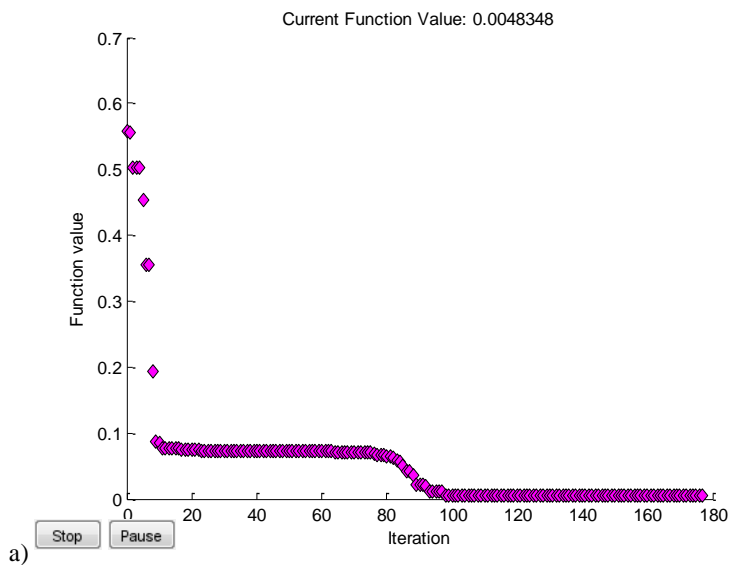


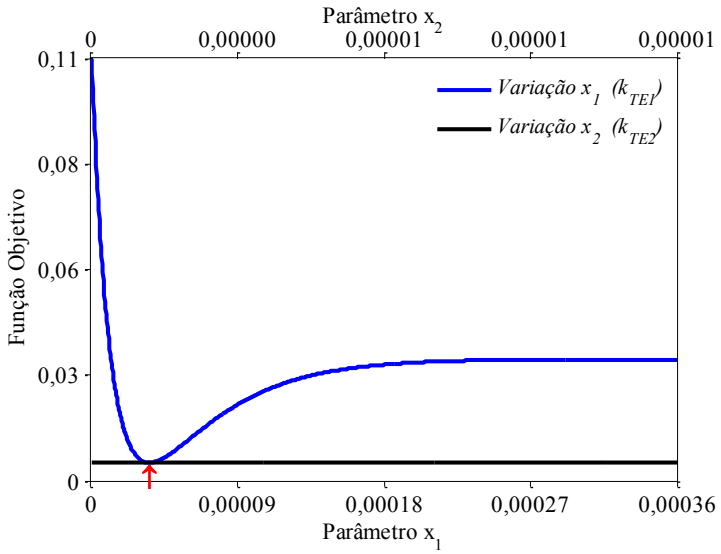
b)



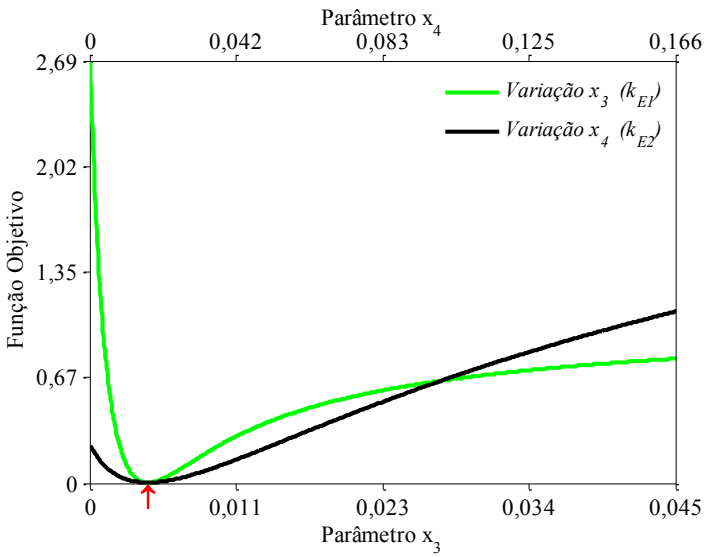
c)

Figura C.11. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04.



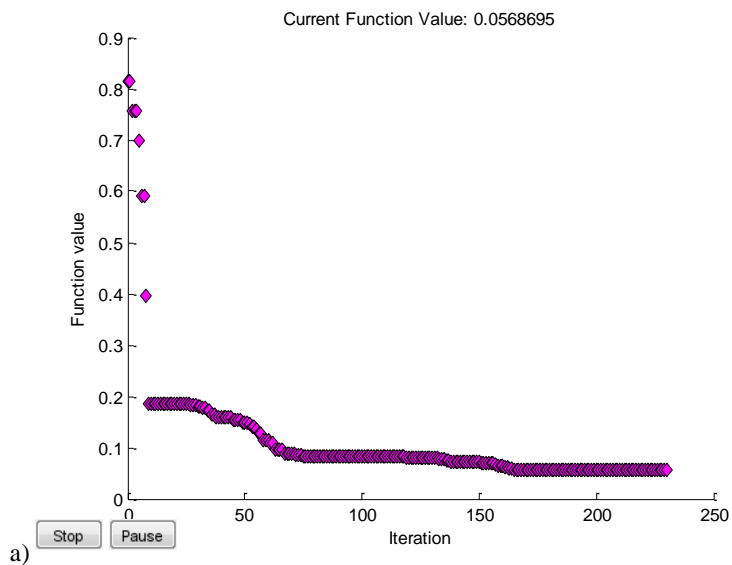


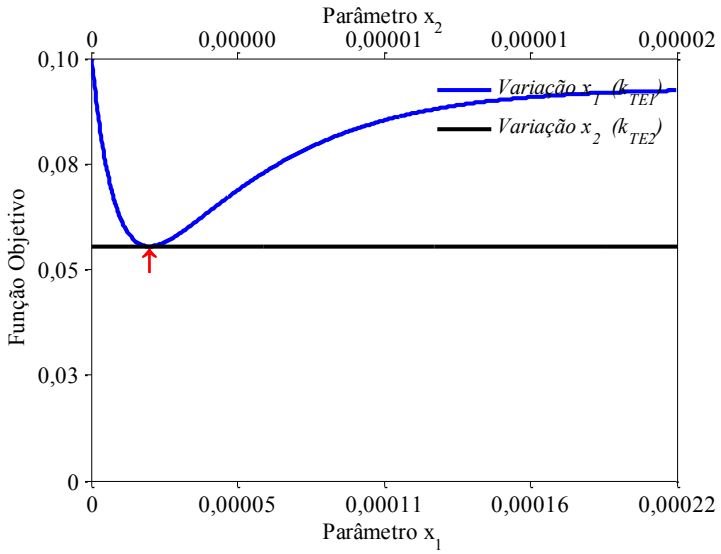
b)



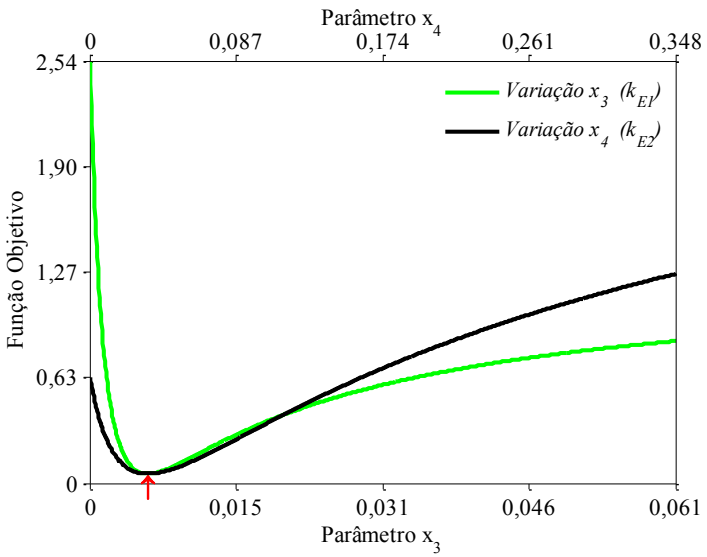
c)

Figura C.12. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) `fminsearch`, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 623 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04.



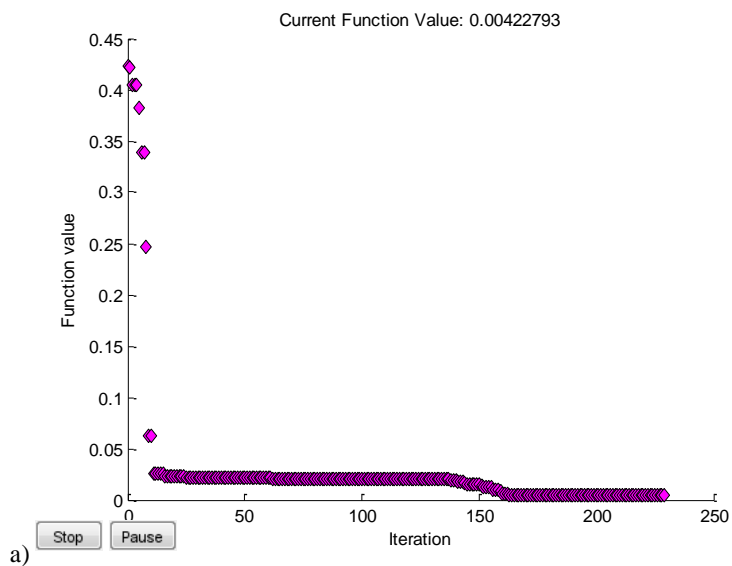


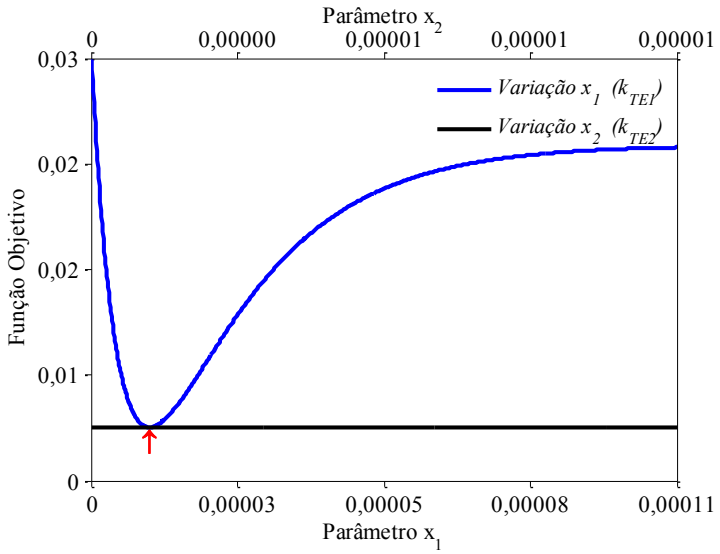
b)



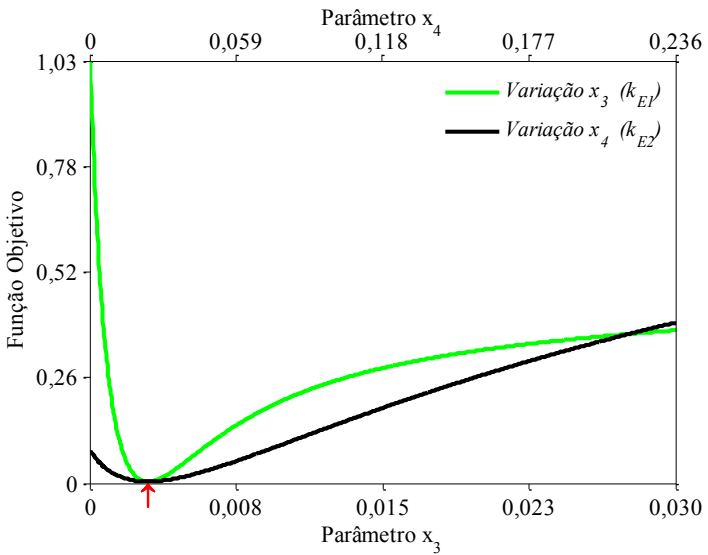
c)

Figura C.13. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 573 K, 10 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08.





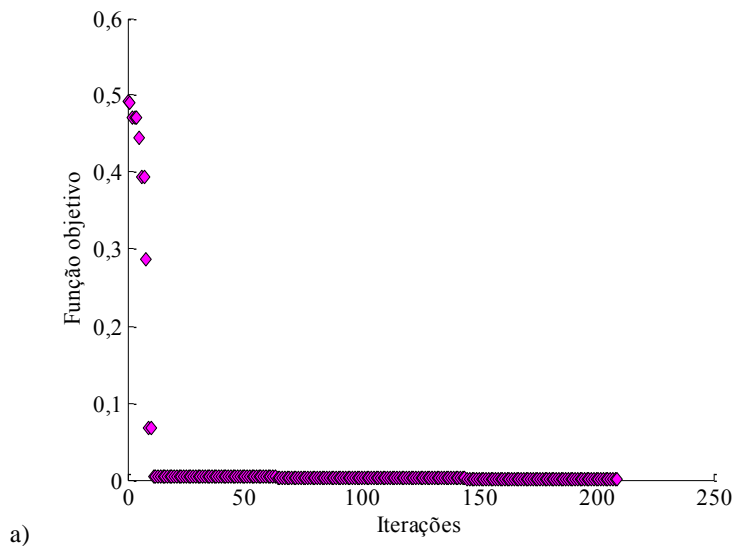
b)

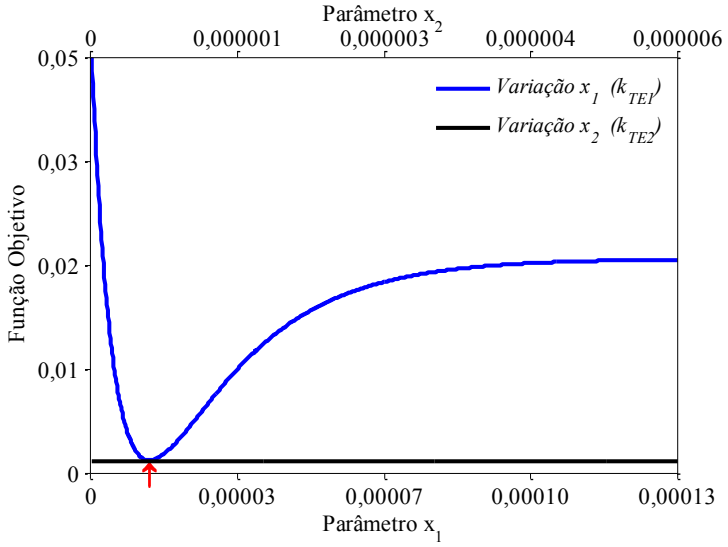


c)

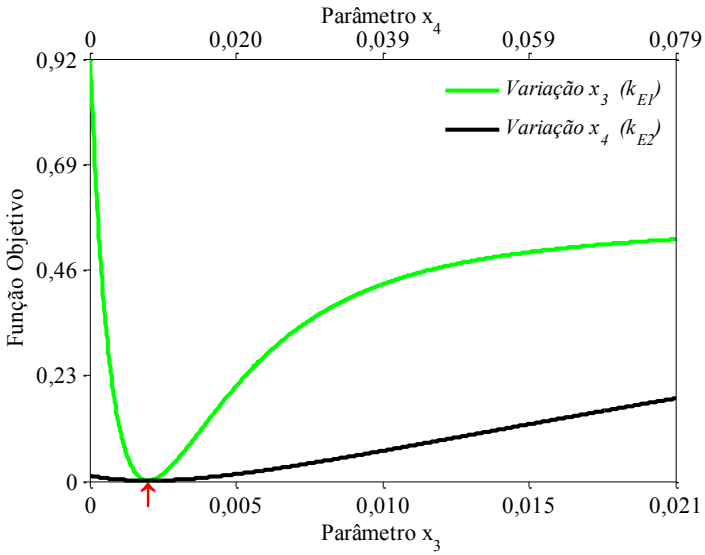


Figura C.14. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 623 K, 10 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08.



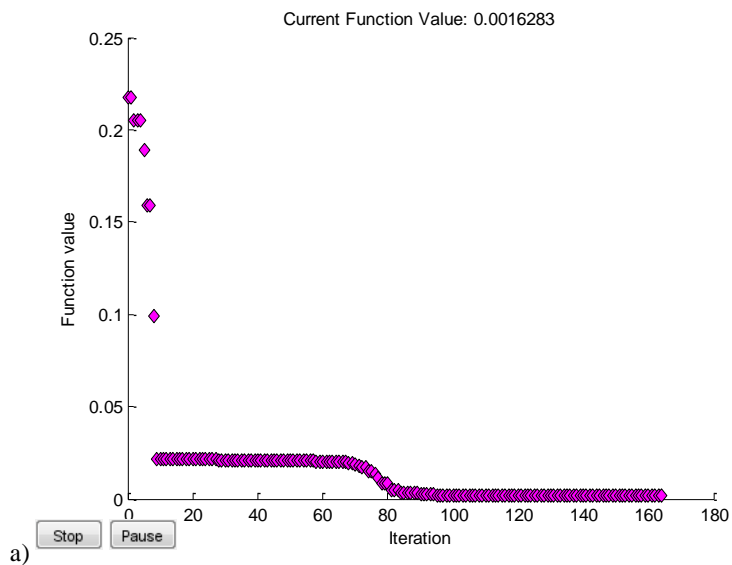


b)

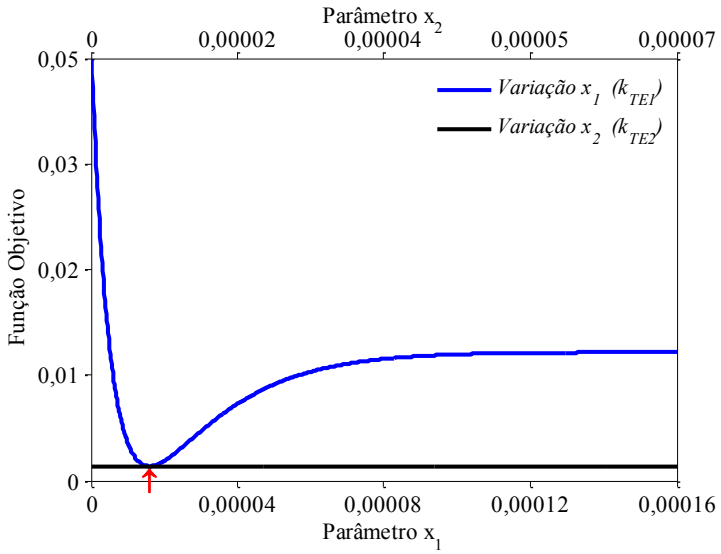


c)

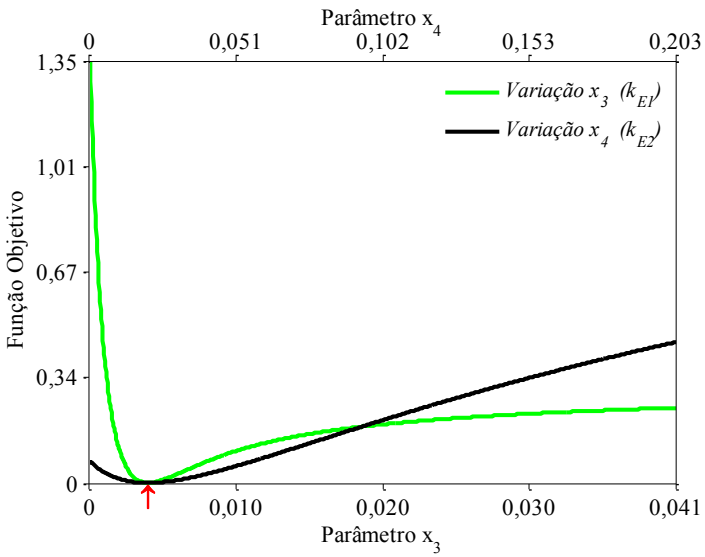
Figura C.15. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1: 2,08.



a)

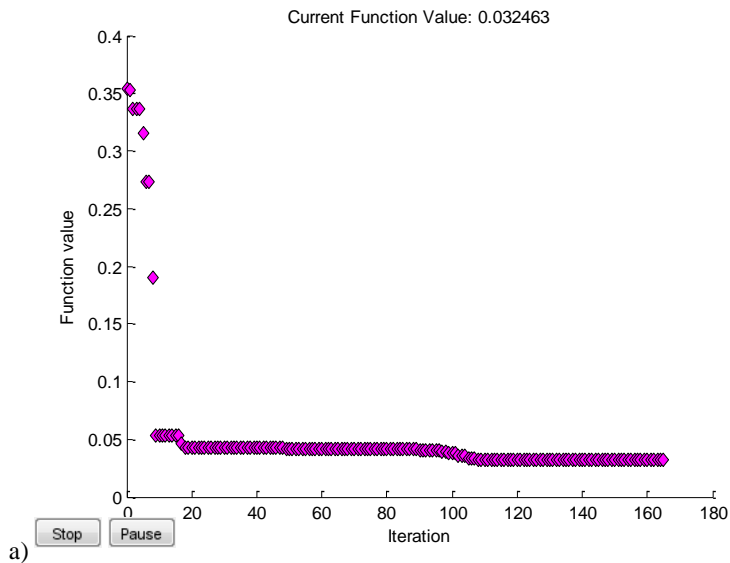


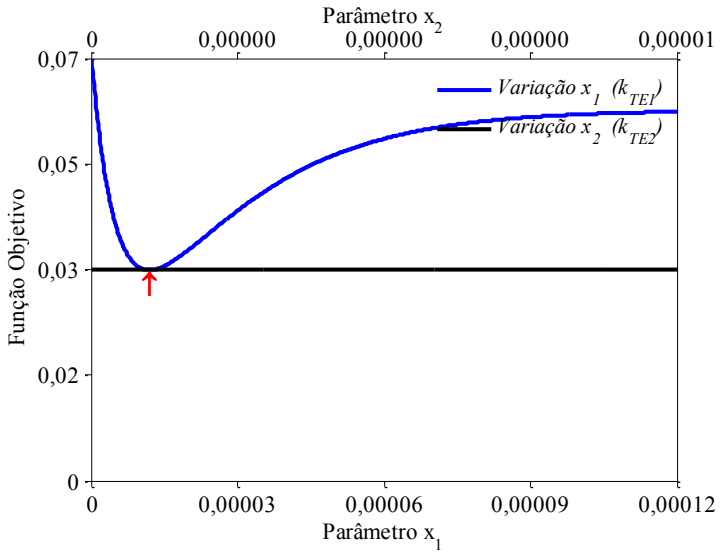
b)



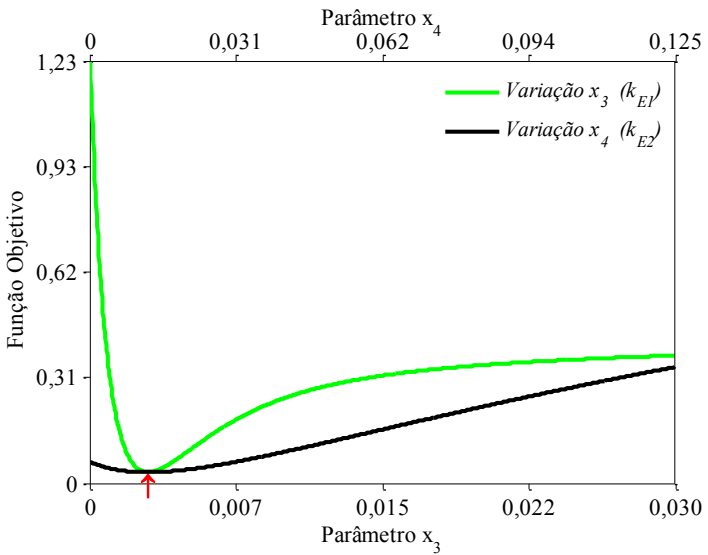
c)

Figura C.16. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 623 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08.



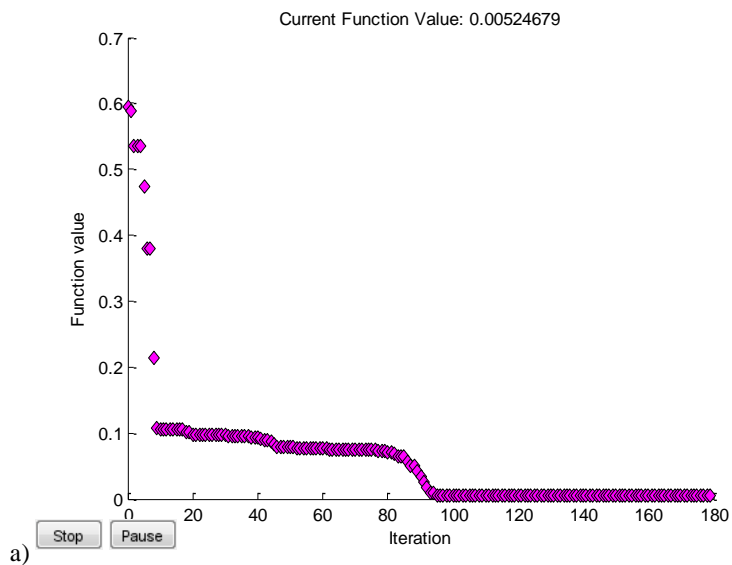


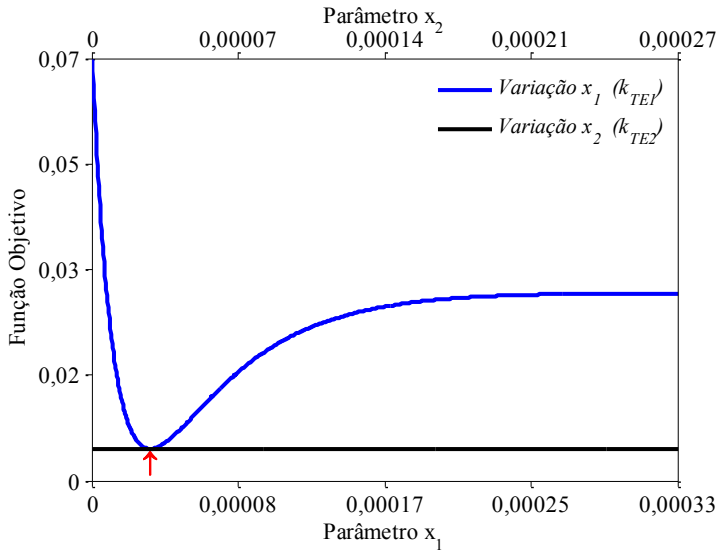
b)



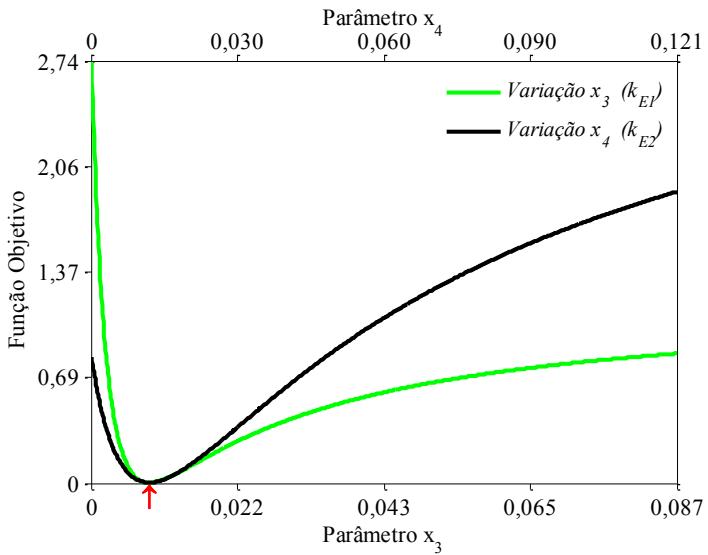
c)

Figura C.17. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 573 K, 10 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04, 10% adição água ao álcool.





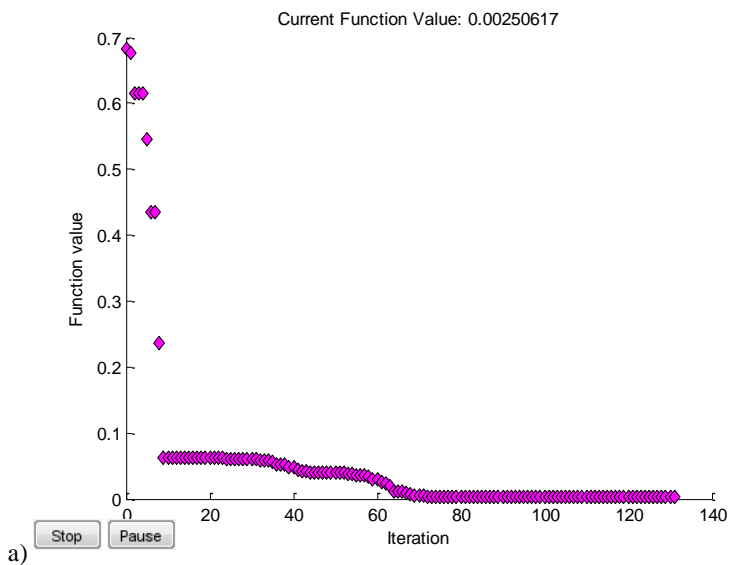
b)

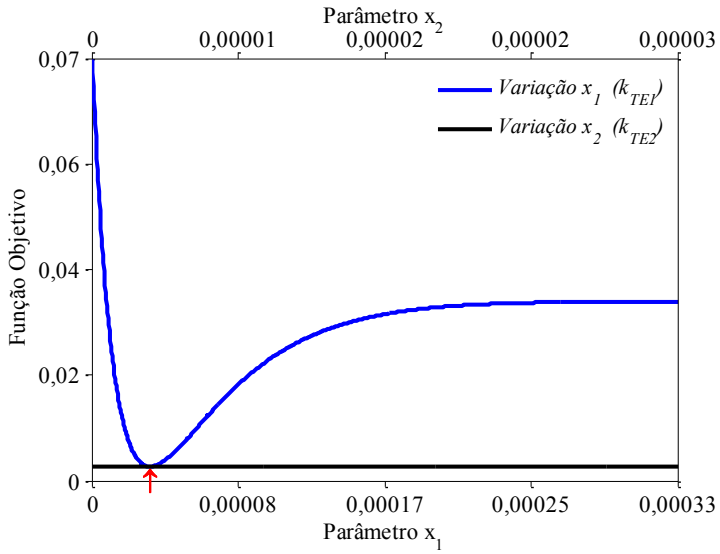


c)

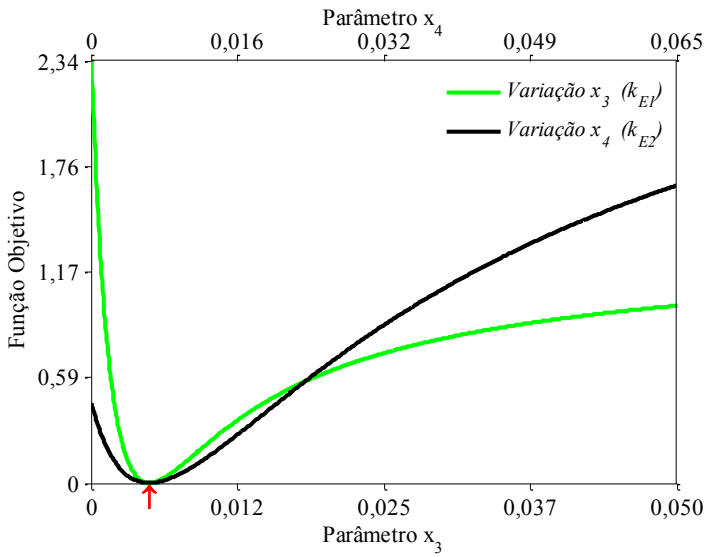


Figura C.18. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 623 K, 10 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04, 10% adição água ao álcool.



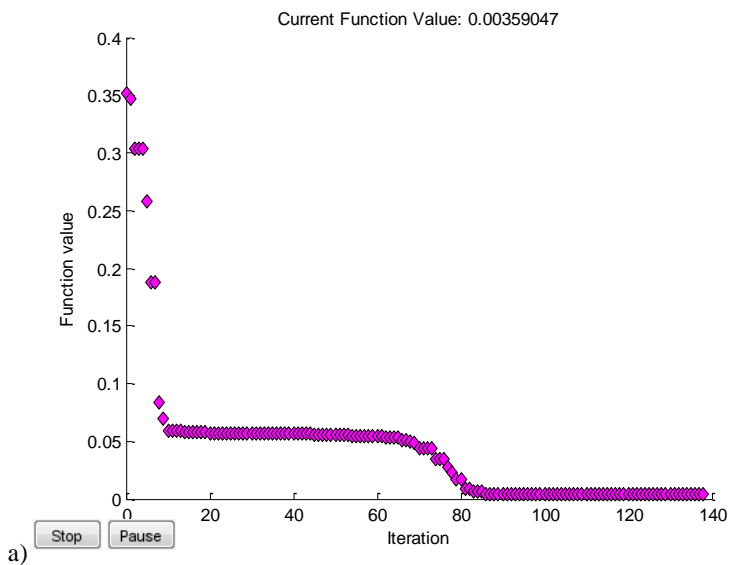


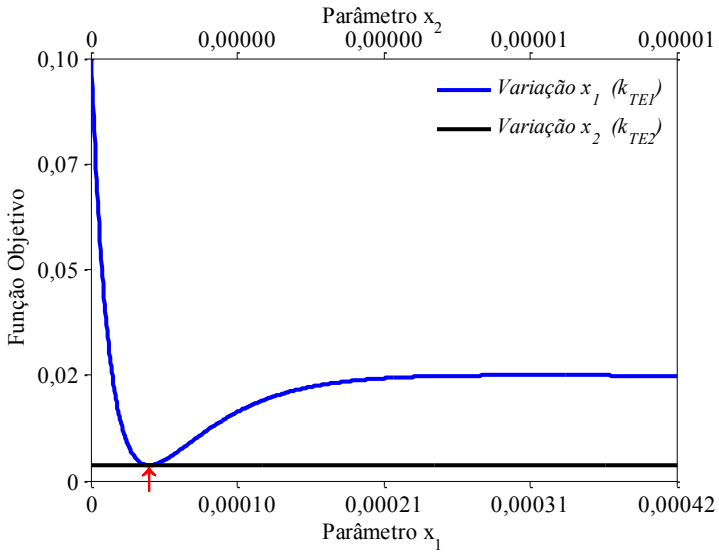
b)



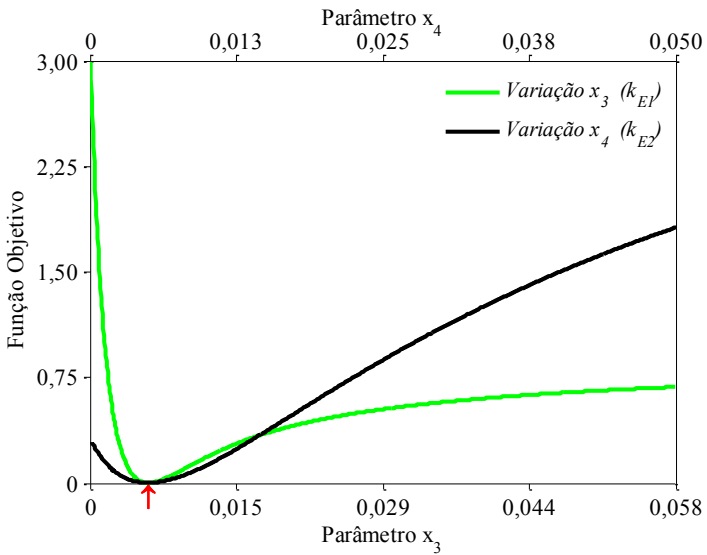
c)

Figura C.19. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) `fminsearch`, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04, 10% adição água ao álcool.



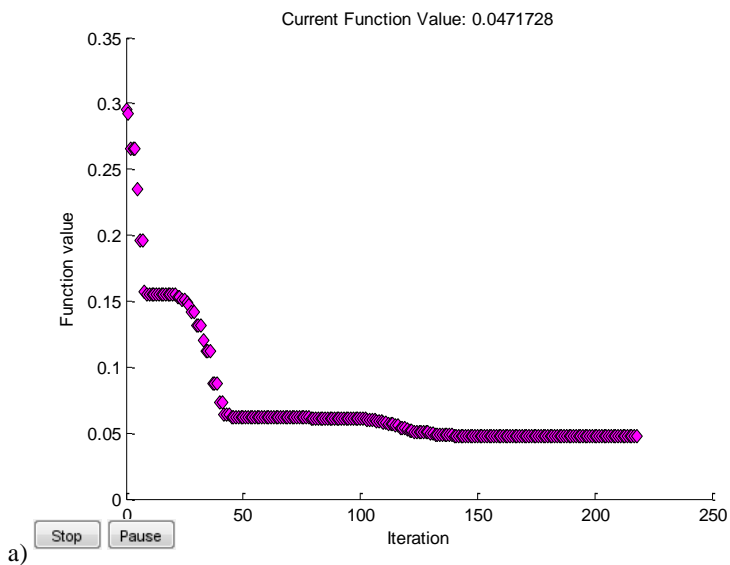


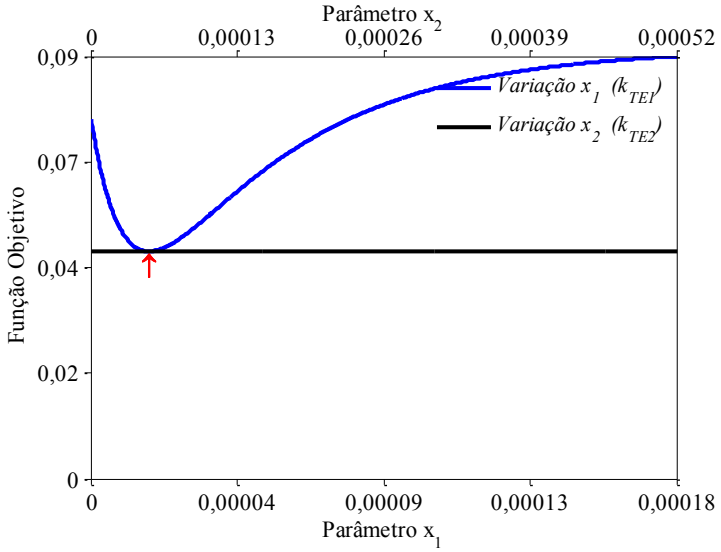
b)



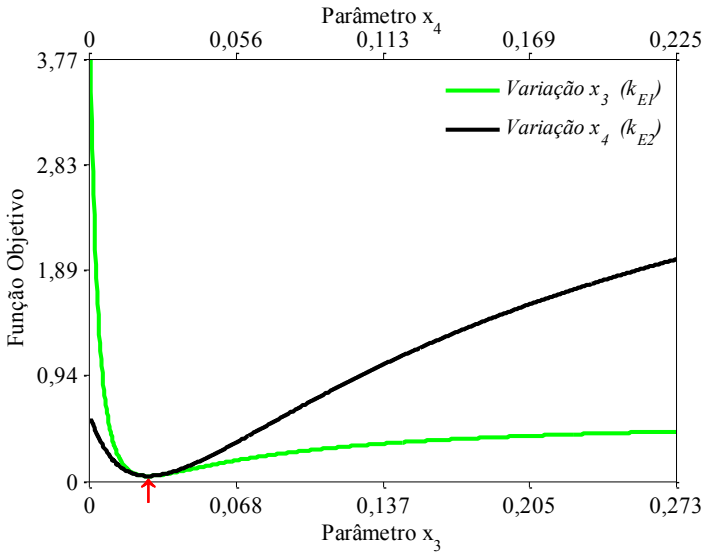
c)

Figura C.20. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 623 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04, 10% adição água ao álcool.



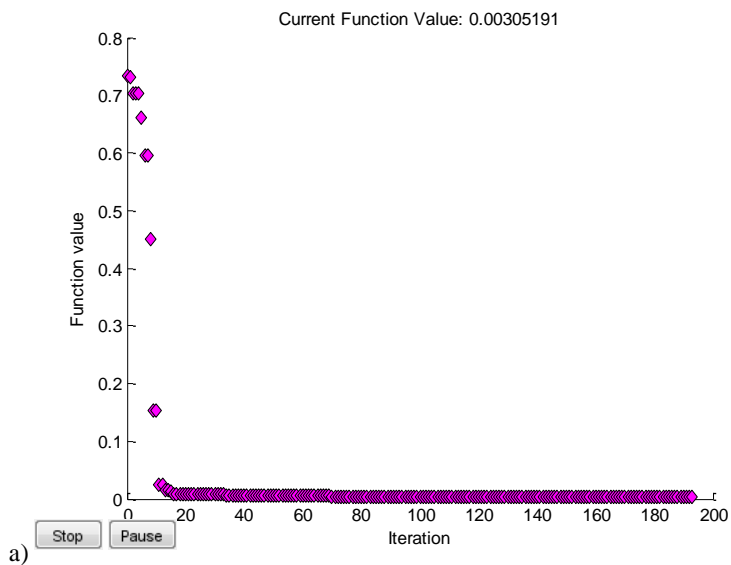


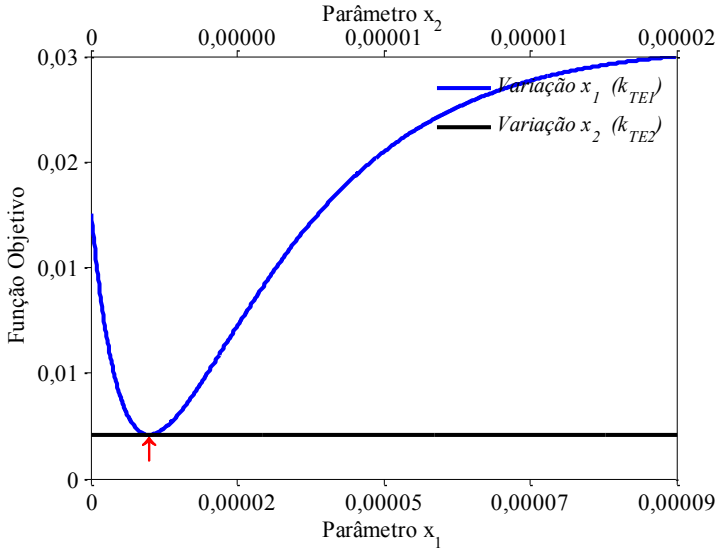
b)



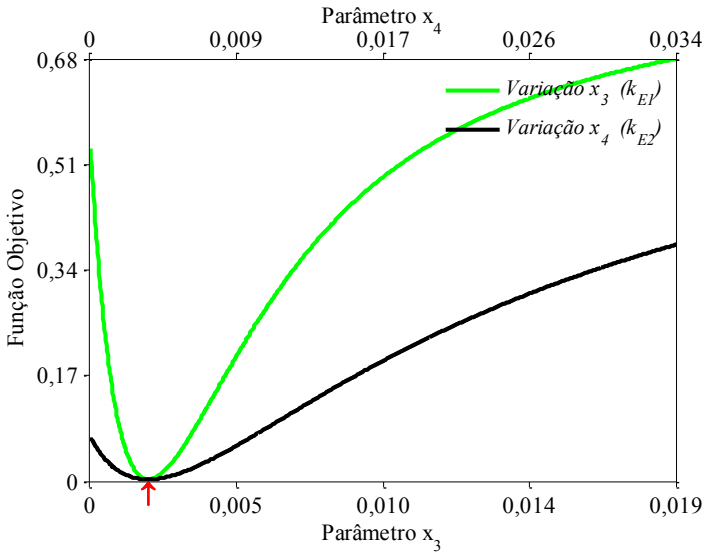
c)

Figura C.21. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) `fminsearch`, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 573 K, 10 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08, 10% adição água ao álcool.





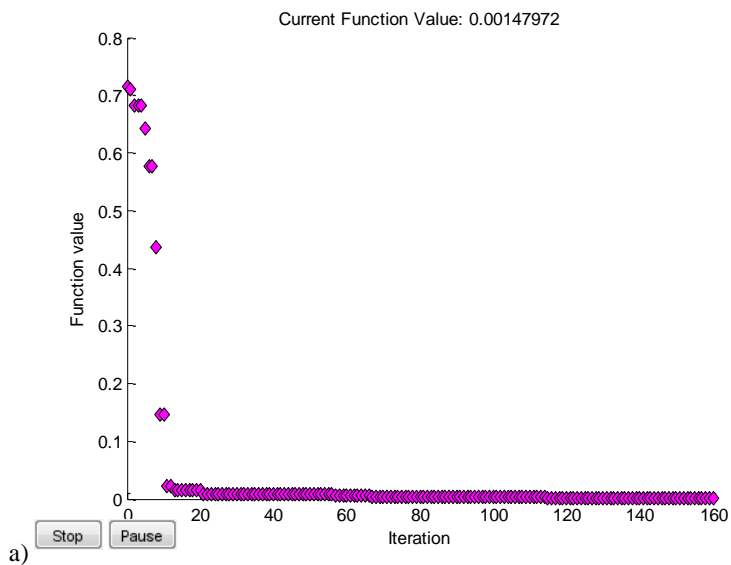
b)

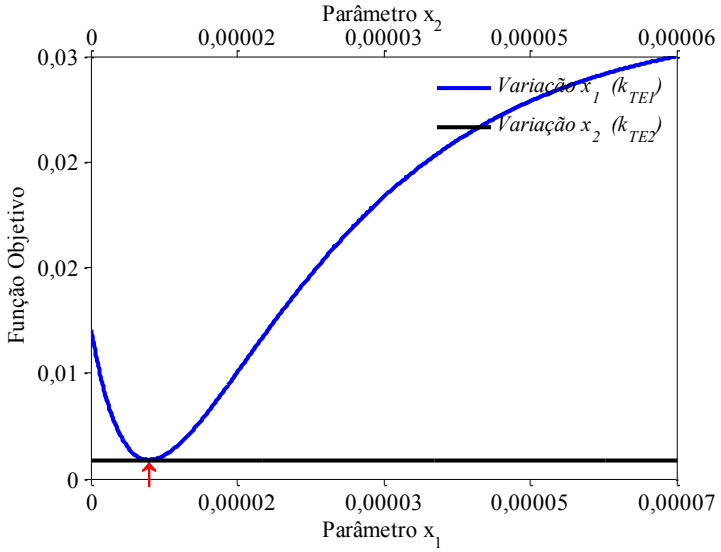


c)

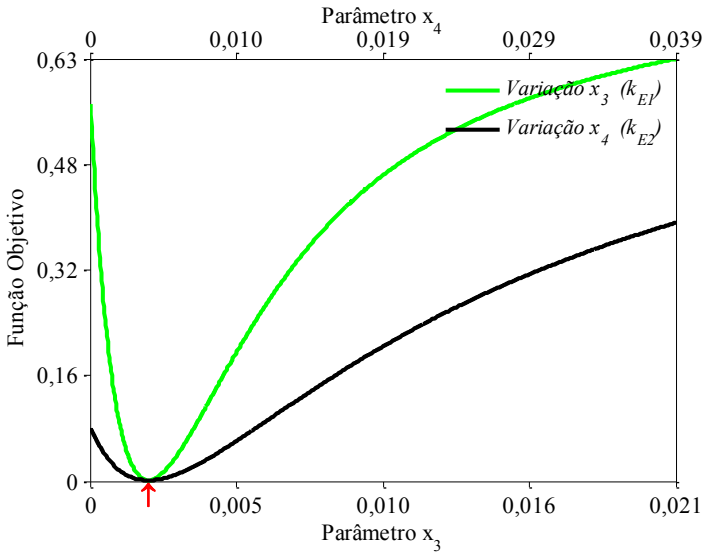


Figura C.22. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 623 K, 10 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08, 10% adição água ao álcool.



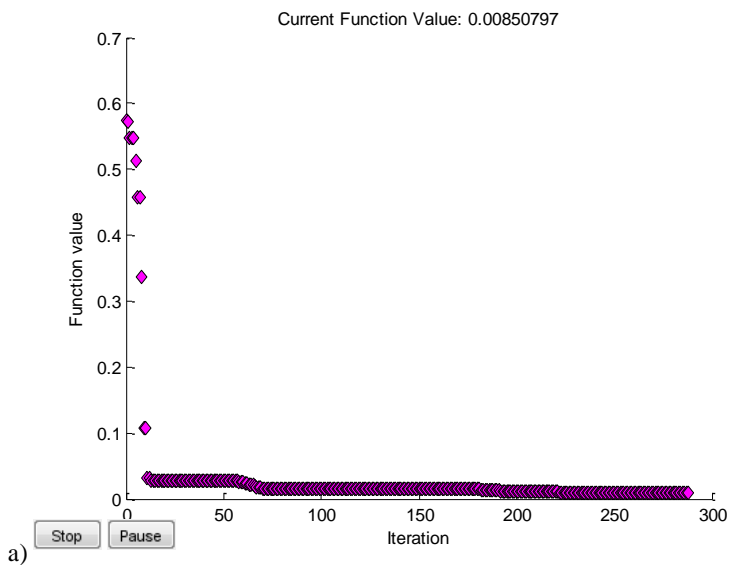


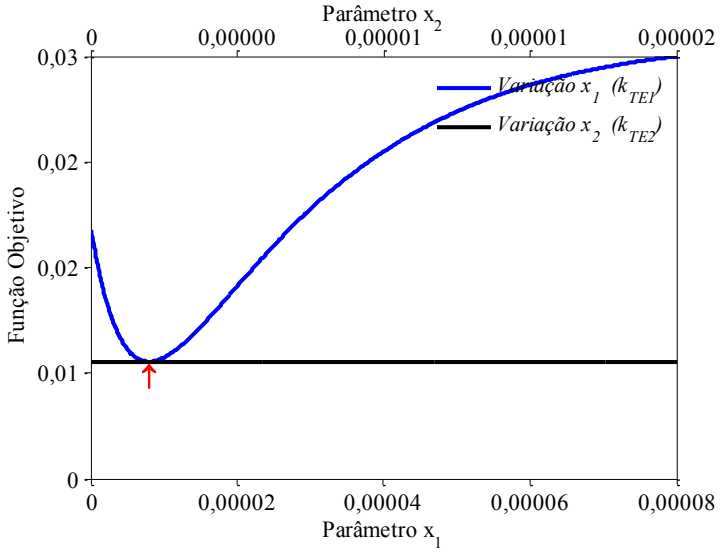
b)



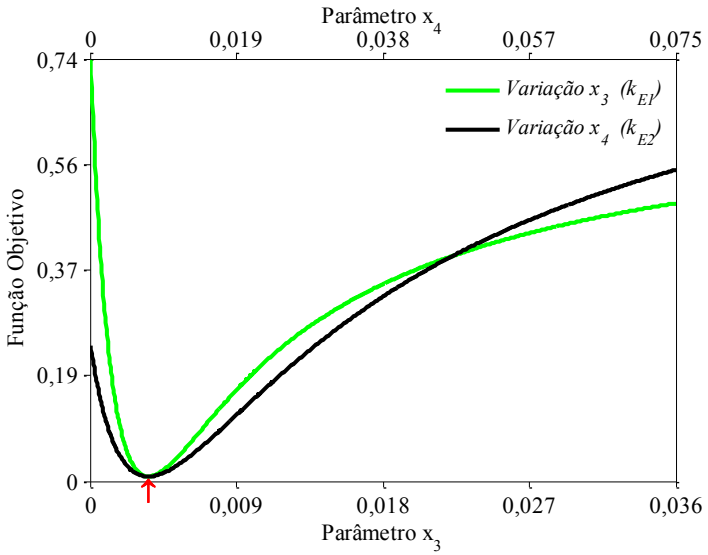
c)

Figura C.23. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08, 10% adição água ao álcool.



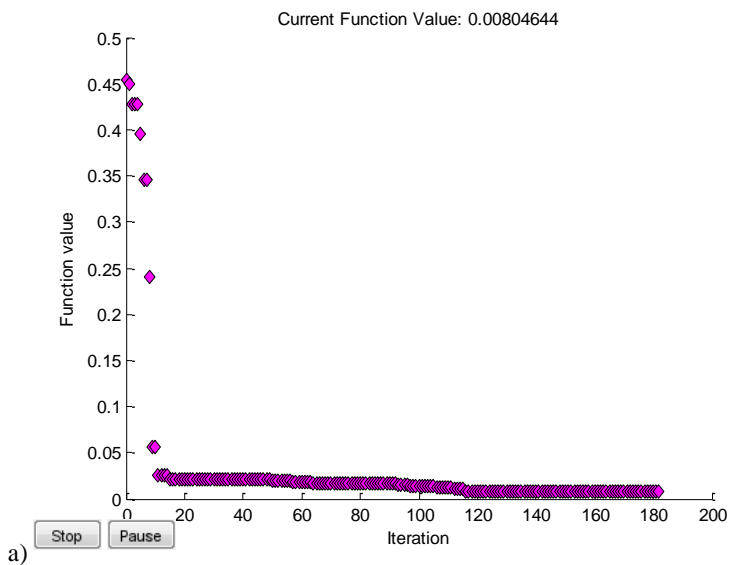


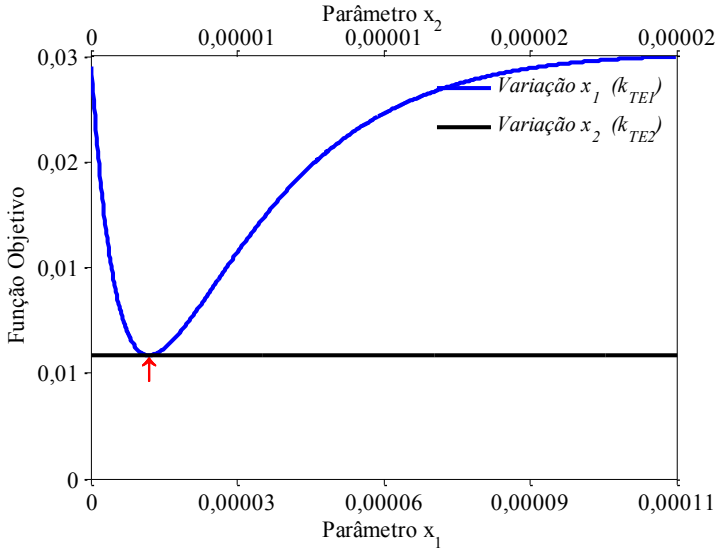
b)



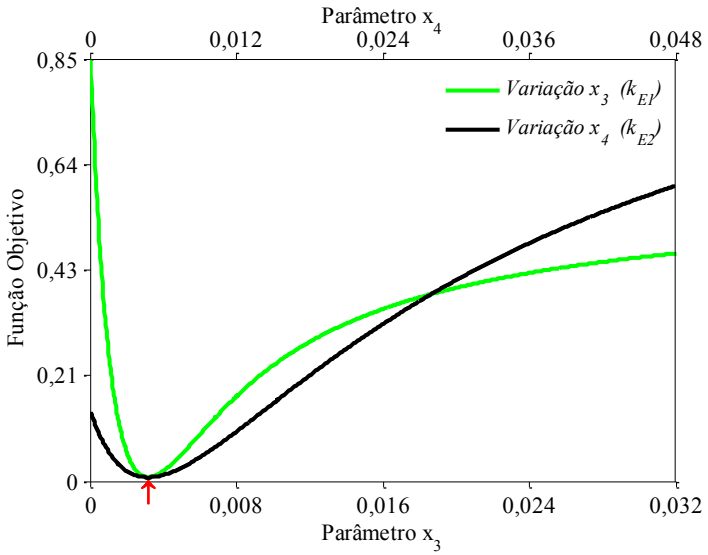
c)

Figura C.24. Gráficos da solução do modelo cinético. Minimização da função objetivo com a) fminsearch, b) parâmetros cinéticos da transesterificação,  $x_1$  e  $x_2$ , c) parâmetros cinéticos da esterificação,  $x_3$  e  $x_4$ . Condições de reação 623 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08, 10% adição água ao álcool.





b)



c)

## ANEXO D

## RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES NO SUPERPRO DESIGNER

Tabela D.1. Principais correntes da mistura reacional nas simulações do processo de produção FAME a partir do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45.

$\tau = 5 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	3483,1	8533,6	8533,6	5123,8	5091,7	1306,0
Fração mássica							
Metanol	0,000	1,000	0,408	0,394	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,103	0,072	0,120	0,120	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,333	0,239	0,398	0,400	0,156
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,156	0,156	0,259	0,261	0,000
Oleato de metila	0,000	0,000	0,000	0,130	0,217	0,219	0,844
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,003	0,005	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000
$\tau = 10 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	3483,1	8533,6	8533,6	5169,4	5117,5	1961,9
Fração mássica							
Metanol	0,000	1,000	0,408	0,385	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,103	0,050	0,083	0,084	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,333	0,180	0,297	0,300	0,078
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,156	0,156	0,257	0,260	0,000
Oleato de metila	0,000	0,000	0,000	0,214	0,353	0,357	0,922
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,005	0,009	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000

$\tau = 15 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	3483,1	8533,6	8533,6	5198,4	5132,7	2367,0
Fração mássica							
Metanol	0,000	1,000	0,408	0,379	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,103	0,035	0,057	0,058	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,333	0,145	0,239	0,242	0,052
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,156	0,156	0,256	0,259	0,000
Oleato de metila	0,000	0,000	0,000	0,265	0,436	0,441	0,948
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,007	0,012	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000
$\tau = 20 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	3483,1	8533,6	8533,6	5216,4	5141,2	2609,3
Fração mássica							
Metanol	0,000	1,000	0,408	0,376	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,103	0,024	0,040	0,041	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,333	0,126	0,207	0,210	0,041
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,156	0,156	0,255	0,258	0,000
Oleato de metila	0,000	0,000	0,000	0,296	0,484	0,491	0,959
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,008	0,013	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000



$\tau = 25 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	3483,1	8533,6	8533,6	5227,8	5145,9	2756,0
Fração mássica							
Metanol	0,000	1,000	0,408	0,374	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,103	0,017	0,028	0,028	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,333	0,116	0,189	0,192	0,036
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,156	0,156	0,254	0,258	0,000
Oleato de metila	0,000	0,000	0,000	0,315	0,513	0,522	0,964
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,009	0,015	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000
$\tau = 30 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	3483,1	8533,6	8533,6	5234,9	5148,5	2843,3
Fração mássica							
Metanol	0,000	1,000	0,408	0,373	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,103	0,012	0,019	0,020	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,333	0,110	0,180	0,183	0,033
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,156	0,156	0,254	0,258	0,000
Oleato de metila	0,000	0,000	0,000	0,325	0,530	0,539	0,967
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,009	0,015	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000

$\tau = 35 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	3483,1	8533,6	8533,6	5239,4	5149,8	2895,6
Fração mássica							
Metanol	0,000	1,000	0,408	0,372	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,103	0,008	0,014	0,014	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,333	0,108	0,175	0,178	0,032
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,156	0,156	0,254	0,258	0,000
Oleato de metila	0,000	0,000	0,000	0,332	0,541	0,550	0,968
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,010	0,016	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000
$\tau = 40 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	3483,1	8533,6	8533,6	5242,3	5150,4	2927,9
Fração mássica							
Metanol	0,000	1,000	0,408	0,372	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,103	0,006	0,009	0,010	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,333	0,106	0,173	0,176	0,031
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,156	0,156	0,253	0,258	0,000
Oleato de metila	0,000	0,000	0,000	0,336	0,547	0,556	0,969
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,010	0,016	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000

$\tau = 45 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	3483,1	8533,6	8533,6	5244,2	5150,8	2947,7
Fração mássica							
Metanol	0,000	1,000	0,408	0,372	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,103	0,004	0,007	0,007	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,333	0,106	0,172	0,175	0,031
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,156	0,156	0,253	0,258	0,000
Oleato de metila	0,000	0,000	0,000	0,338	0,550	0,560	0,969
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,010	0,017	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000
$\tau = 50 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	3483,1	8533,6	8533,6	5245,4	5150,9	2959,7
Fração mássica							
Metanol	0,000	1,000	0,408	0,371	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,103	0,003	0,005	0,005	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,333	0,105	0,172	0,175	0,030
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,156	0,156	0,253	0,258	0,000
Oleato de metila	0,000	0,000	0,000	0,340	0,553	0,563	0,970
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,010	0,017	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000

$\tau = 55$ min	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [kg h <sup>-1</sup> ]	5050,5	3483,1	8533,6	8533,6	5246,3	5150,9	2967,3
Fração mássica							
Metanol	0,000	1,000	0,408	0,371	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,103	0,002	0,003	0,003	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,333	0,105	0,171	0,175	0,030
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,156	0,156	0,253	0,258	0,000
Oleato de metila	0,000	0,000	0,000	0,341	0,554	0,564	0,970
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,011	0,017	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000
$\tau = 60$ min	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [kg h <sup>-1</sup> ]	5050,5	3483,1	8533,6	8533,6	5246,8	5150,9	2972,0
Fração mássica							
Metanol	0,000	1,000	0,408	0,371	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,103	0,001	0,002	0,002	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,333	0,105	0,172	0,175	0,030
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,156	0,156	0,253	0,258	0,000
Oleato de metila	0,000	0,000	0,000	0,341	0,555	0,565	0,970
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,011	0,017	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000

Tabela D.2. Principais correntes da mistura reacional nas simulações do processo de produção FAEE a partir do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08.

$\tau = 5 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	10505,1	15555,6	15555,5	5140,5	5117,2	1009,4
Fração mássica							
Etanol	0,000	1,000	0,675	0,668	0,002	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,056	0,049	0,148	0,149	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,183	0,143	0,434	0,436	0,221
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,085	0,085	0,258	0,260	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,051	0,154	0,155	0,779
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000
$\tau = 10 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	10505,1	15555,6	15555,5	5202,0	5167,6	1564,0
Fração mássica							
Etanol	0,000	1,000	0,675	0,662	0,002	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,056	0,042	0,127	0,128	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,183	0,114	0,342	0,344	0,114
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,085	0,085	0,255	0,257	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,090	0,269	0,271	0,886
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000

$\tau = 15 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	10505,1	15555,6	15555,5	5248,4	5204,5	1977,7
Fração mássica							
Etanol	0,000	1,000	0,675	0,658	0,002	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,056	0,037	0,109	0,110	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,183	0,093	0,277	0,279	0,073
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,085	0,085	0,253	0,255	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,119	0,353	0,356	0,927
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,002	0,006	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000
$\tau = 20 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	10505,1	15555,6	15555,5	5283,0	5231,1	2281,7
Fração mássica							
Etanol	0,000	1,000	0,675	0,655	0,002	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,056	0,032	0,094	0,095	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,183	0,079	0,232	0,234	0,054
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,085	0,085	0,251	0,254	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,140	0,413	0,417	0,946
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,003	0,008	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000

$\tau = 25 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	10505,1	15555,6	15555,5	5309,2	5250,3	2507,0
Fração mássica							
Etanol	0,000	1,000	0,675	0,652	0,002	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,056	0,028	0,081	0,082	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,183	0,069	0,201	0,203	0,043
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,085	0,085	0,250	0,253	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,156	0,457	0,462	0,957
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,003	0,009	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000
$\tau = 30 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	10505,1	15555,6	15555,5	5329,1	5264,0	2674,1
Fração mássica							
Etanol	0,000	1,000	0,675	0,650	0,002	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,056	0,024	0,070	0,071	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,183	0,062	0,180	0,182	0,036
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,085	0,085	0,249	0,252	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,167	0,489	0,495	0,964
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,003	0,010	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,008	<0,001	0,000	0,000

$\tau = 35 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	10505,1	15555,6	15555,5	5344,1	5273,7	2797,2
Fração mássica							
Etanol	0,000	1,000	0,675	0,649	0,002	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,056	0,021	0,061	0,061	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,183	0,057	0,166	0,168	0,032
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,085	0,085	0,249	0,252	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,176	0,512	0,519	0,968
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,004	0,011	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000
$\tau = 40 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	10505,1	15555,6	15555,5	5355,6	5280,7	2889,5
Fração mássica							
Etanol	0,000	1,000	0,675	0,648	0,002	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,056	0,018	0,052	0,053	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,183	0,054	0,157	0,159	0,029
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,085	0,085	0,248	0,252	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,182	0,529	0,537	0,971
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,004	0,012	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000



$\tau = 45 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	10505,1	15555,6	15555,5	5364,4	5285,7	2958,1
Fração mássica							
Etanol	0,000	1,000	0,675	0,648	0,002	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,056	0,016	0,045	0,046	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,183	0,052	0,150	0,153	0,027
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,085	0,085	0,248	0,251	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,187	0,542	0,550	0,973
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,004	0,012	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000
$\tau = 50 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	10505,1	15555,6	15555,5	5371,5	5289,3	3011,4
Fração mássica							
Etanol	0,000	1,000	0,675	0,647	0,002	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,056	0,014	0,039	0,040	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,183	0,051	0,147	0,149	0,026
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,085	0,085	0,247	0,251	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,190	0,551	0,560	0,974
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,004	0,013	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000

$\tau = 55 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	10505,1	15555,6	15555,5	5377,1	5292,0	3052,2
Fração mássica							
Etanol	0,000	1,000	0,675	0,647	0,002	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,056	0,012	0,034	0,034	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,183	0,050	0,144	0,147	0,025
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,085	0,085	0,247	0,251	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,193	0,559	0,568	0,975
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,005	0,013	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000
$\tau = 60 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	10505,1	15555,6	15555,5	5381,3	5293,8	3082,6
Fração mássica							
Etanol	0,000	1,000	0,675	0,646	0,002	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,056	0,010	0,030	0,030	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,183	0,050	0,143	0,146	0,025
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,085	0,085	0,247	0,251	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,195	0,564	0,573	0,975
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,005	0,014	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000

Tabela D.3. Principais correntes da mistura reacional nas simulações do processo de produção FAEE a partir do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04.

$\tau = 5 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	5777,8	10828,3	10828,2	5149,6	5119,3	1033,9
Fração mássica							
Etanol	0,000	0,900	0,480	0,469	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,081	0,070	0,147	0,148	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,263	0,205	0,430	0,433	0,214
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,123	0,123	0,258	0,259	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,076	0,159	0,160	0,786
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000
Água	0,000	0,100	0,053	0,057	0,002	0,000	0,000
$\tau = 10 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	5777,8	10828,3	10828,2	5209,6	5167,8	1572,2
Fração mássica							
Etanol	0,000	0,900	0,480	0,461	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,081	0,060	0,124	0,125	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,263	0,165	0,342	0,345	0,113
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,123	0,123	0,255	0,257	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,130	0,270	0,272	0,887
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,002	0,005	0,000	0,000
Água	0,000	0,100	0,053	0,060	0,002	0,000	0,000

$\tau = 15 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	5777,8	10828,3	10828,2	5253,2	5201,6	1956,3
Fração mássica							
Etanol	0,000	0,900	0,480	0,455	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,081	0,051	0,106	0,107	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,263	0,138	0,284	0,287	0,076
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,123	0,123	0,253	0,255	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,169	0,347	0,351	0,924
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,003	0,006	0,000	0,000
Água	0,000	0,100	0,053	0,061	0,003	0,000	0,000
$\tau = 20 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	5777,8	10828,3	10828,2	5285,2	5225,3	2233,2
Fração mássica							
Etanol	0,000	0,900	0,480	0,451	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,081	0,044	0,091	0,092	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,263	0,119	0,245	0,247	0,058
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,123	0,123	0,251	0,254	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,196	0,402	0,407	0,942
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,004	0,008	0,000	0,000
Água	0,000	0,100	0,053	0,062	0,003	0,000	0,000

$\tau = 25 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	5777,8	10828,3	10828,2	5309,0	5241,9	2433,9
Fração mássica							
Etanol	0,000	0,900	0,480	0,448	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,081	0,038	0,078	0,079	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,263	0,107	0,219	0,221	0,048
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,123	0,123	0,250	0,253	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,216	0,441	0,447	0,952
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,004	0,009	0,000	0,000
Água	0,000	0,100	0,053	0,063	0,003	0,000	0,000
$\tau = 30 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	5777,8	10828,3	10828,2	5326,7	5253,4	2579,0
Fração mássica							
Etanol	0,000	0,900	0,480	0,446	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,081	0,033	0,066	0,067	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,263	0,099	0,202	0,205	0,042
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,123	0,123	0,249	0,253	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,231	0,469	0,475	0,958
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,005	0,010	0,000	0,000
Água	0,000	0,100	0,053	0,064	0,003	0,000	0,000

$\tau = 35$ min	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [kg h <sup>-1</sup> ]	5050,5	5777,8	10828,3	10828,2	5340,0	5261,4	2685,1
Fração mássica							
Etanol	0,000	0,900	0,480	0,444	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,081	0,028	0,057	0,058	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,263	0,094	0,191	0,194	0,038
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,123	0,123	0,249	0,252	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,241	0,489	0,496	0,962
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,006	0,011	0,000	0,000
Água	0,000	0,100	0,053	0,064	0,003	0,000	0,000
$\tau = 40$ min	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [kg h <sup>-1</sup> ]	5050,5	5777,8	10828,3	10828,2	5350,0	5267,0	2762,7
Fração mássica							
Etanol	0,000	0,900	0,480	0,443	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,081	0,024	0,049	0,050	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,263	0,091	0,184	0,187	0,036
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,123	0,123	0,248	0,252	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,249	0,503	0,511	0,964
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,006	0,012	0,000	0,000
Água	0,000	0,100	0,053	0,064	0,003	0,000	0,000

$\tau = 45 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	5777,8	10828,3	10828,2	5357,7	5271,0	2821,3
Fração mássica							
Etanol	0,000	0,900	0,480	0,443	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,081	0,021	0,042	0,043	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,263	0,089	0,180	0,183	0,034
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,123	0,123	0,248	0,252	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,254	0,514	0,522	0,966
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,006	0,013	0,000	0,000
Água	0,000	0,100	0,053	0,064	0,003	0,000	0,000
$\tau = 50 \text{ min}$	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	5050,5	5777,8	10828,3	10828,2	5364,0	5273,8	2866,4
Fração mássica							
Etanol	0,000	0,900	0,480	0,442	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,081	0,018	0,036	0,036	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,263	0,088	0,178	0,181	0,033
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,123	0,123	0,248	0,252	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,258	0,522	0,531	0,967
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,007	0,013	0,000	0,000
Água	0,000	0,100	0,053	0,064	0,003	0,000	0,000

$\tau = 55$ min	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [kg h <sup>-1</sup> ]	5050,5	5777,8	10828,3	10828,2	5368,7	5275,8	2899,8
Fração mássica							
Etanol	0,000	0,900	0,480	0,441	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,081	0,015	0,031	0,031	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,263	0,088	0,177	0,180	0,033
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,123	0,123	0,247	0,252	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,262	0,528	0,537	0,967
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,007	0,014	0,000	0,000
Água	0,000	0,100	0,053	0,065	0,003	0,000	0,000
$\tau = 60$ min	101	102	103A	104	109	111	112
Pressão [MPa]	0,101	0,101	20,000	20,000	0,200	0,101	0,004
Temperatura [K]	298,15	298,15	573,15	573,15	435,15	303,15	471,15
Vazão mássica [kg h <sup>-1</sup> ]	5050,5	5777,8	10828,3	10828,2	5372,5	5277,2	2925,9
Fração mássica							
Etanol	0,000	0,900	0,480	0,441	0,001	0,000	0,000
Trioleína	0,174	0,000	0,081	0,013	0,027	0,027	0,000
Ácido oleico	0,563	0,000	0,263	0,087	0,176	0,179	0,032
Impurezas óleo	0,263	0,000	0,123	0,123	0,247	0,252	0,000
Oleato de etila	0,000	0,000	0,000	0,264	0,532	0,542	0,968
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,007	0,014	0,000	0,000
Água	0,000	0,100	0,053	0,065	0,003	0,000	0,000



Tabela D.4. Valores do consumo de energia, em kW, do processo de produção de FAME a partir do óleo da polpa de macaúba com metanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:MeOH 1:1,45.

Tempo de residência PFR-1 [min]	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Etapas												
Pressurização (B-1, B-2)	61,6	61,6	61,6	61,6	61,6	61,6	61,6	61,6	61,6	61,6	61,6	61,6
Aquecimento (TC-1, TC-2, TC-3)	1122,2	1122,2	1122,2	1122,2	1122,2	1122,2	1122,2	1122,2	1122,2	1122,2	1122,2	1122,2
Recuperação do álcool (D-1)	502,0	502,9	502,9	502,7	502,3	501,8	501,4	501,1	500,9	500,6	500,5	500,4
Purificação dos ésteres (TC-4, D-2)	647,2	775,2	856,0	905,6	936,6	955,6	967,4	974,9	979,7	982,8	984,8	986,1
TOTAL	2333,0	2461,9	2542,7	2592,1	2622,7	2641,2	2652,6	2659,8	2664,4	2667,2	2669,1	2670,3

Tabela D.5. Valores do consumo de energia, em kW, do processo de produção de FAEE a partir do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:2,08.

Tempo de residência PFR-1 [min]	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Etapas												
Pressurização (B-1, B-2)	105,2	105,2	105,2	105,2	105,2	105,2	105,2	105,2	105,2	105,2	105,2	105,2
Aquecimento (TC-1, TC-2, TC-3)	2167,5	2167,5	2167,5	2167,5	2167,5	2167,5	2167,5	2167,5	2167,5	2167,5	2167,5	2167,5
Recuperação do álcool (D-1)	1060,3	1061,5	1062,0	1062,1	1061,8	1061,4	1060,7	1060,0	1059,4	1058,8	1058,2	1057,7
Purificação dos ésteres (TC-4, D-2)	580,4	680,2	756,0	812,8	856,2	889,2	914,3	933,7	948,6	960,5	970,0	977,3
TOTAL	3913,4	4014,4	4090,7	4147,6	4190,7	4223,3	4247,7	4266,4	4280,7	4292,0	4300,9	4307,6

Tabela D.6. Valores do consumo de energia, em kW, do processo de produção de FAEE a partir do óleo da polpa de macaúba com etanol em condições supercríticas e com adição de 10% de água ao álcool. Condições de reação 573 K, 20 MPa, razão mássica óleo:EtOH 1:1,04.

Tempo de residência PFR-1 [min]	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Etapas												
Pressurização (B-1, B-2)	71,1	71,1	71,1	71,1	71,1	71,1	71,1	71,1	71,1	71,1	71,1	71,1
Aquecimento (TC-1, TC-2, TC-3)	1516,2	1516,2	1516,2	1516,2	1516,2	1516,2	1516,2	1516,2	1516,2	1516,2	1516,2	1516,2
Recuperação do álcool (D-1)	795,9	797,1	799,2	799,6	799,7	799,3	798,9	798,5	797,9	797,4	796,9	796,4
Purificação dos ésteres (TC-4, D-2)	586,8	684,4	755,7	808,5	847,8	877,2	899,5	916,4	929,6	940,1	948,2	954,8
TOTAL	2970,0	3068,8	3142,1	3195,4	3234,8	3263,8	3285,7	3302,2	3314,8	3324,8	3332,4	3338,5