



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**FERNANDA WARISS FIGUEIREDO BEZERRA**

**TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DAS FIBRAS PENSADAS DE  
PALMA (*Elaeis guineensis* Jacq) VIA ETANOL SUPERCRÍTICO E COSSOLVENTE**

BELÉM – PA  
2017



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**FERNANDA WARISS FIGUEIREDO BEZERRA**

**TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DAS FIBRAS Prensadas DE PALMA (*Elaeis guineensis* Jacq) VIA ETANOL SUPERCRÍTICO E COSSOLVENTE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, como requisito necessário para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

**Orientador:** Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior

BELÉM – PA  
2017

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

---

Bezerra, Fernanda Wariss Figueiredo, 1989-  
Transesterificação do óleo residual das fibras  
prensadas de palma (Elaeis guineenses Jacq) via etanol  
supercrítico e cossolvente/Fernanda Wariss Figueiredo  
Bezerra.- 2017.

Orientador: Raul Nunes de Carvalho Junior

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do  
Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos,  
Belém, 2017

1. Transesterificação 2. Extração com fluido  
supercrítico 3. Óleos vegetais I. Título

CDD 22.ed.660.2844

---

FERNANDA WARISS FIGUEIREDO BEZERRA

**TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DAS FIBRAS PENSADAS DE PALMA (*Elaeis guineensis* Jacq) VIA ETANOL SUPERCRÍTICO E COSSOLVENTE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, como requisito necessário para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

**Orientador:** Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior

DATA DA AVALIAÇÃO: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

CONCEITO: \_\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior**  
(PPGCTA/ITEC/UFPA - Orientador)

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Geormenny Rocha dos Santos**  
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Membro Interno)

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marilena Emmi Araújo**  
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Membro Externo)

---

**Prof. Dr. Antônio Manoel da Cruz Rodrigues**  
(PPGCTA/ITEC/UFPA - Suplente)

"Para realizar grandes conquistas, devemos não apenas agir, mas também sonhar; não apenas planejar, mas também acreditar".

Anatole France

## **AGRADECIMENTOS**

*Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais (Ricardo e Iria), irmã (Manoela) e esposo (Sérgio) pelo constante apoio, incentivo e inspiração. E a toda minha família pela força e motivação.*

*Ao meu orientador Raul Carvalho Jr. por toda oportunidade de aprendizado e por estar ao nosso lado nos dando palavras de incentivo e perseverança para que possamos evoluir e superar os medos e aflições dessa vida acadêmica.*

*Aos meus companheiros de laboratório, de curso e de vida que muitas vezes estenderam a mão e me ajudaram nos momentos em que tanto precisei. Em especial, à Adriano Marçal, Wanessa Almeida, Mozaniel Oliveira, Paulinha Martins, Vânia Cunha, Paula Souza, Renato Cordeiro, Rafael Botelho, Rafael Holanda, Marcilene Paiva, Nayara Silva, Priscila Santos, Marielba Rodriguez, Rafael Olivo, Jaqueline Moraes, Mayara Martins, Jáira Thayse, Marcus Costa, Samiria Santos, Paula Campos, Flávia Pires, Leonardo Pessoa e Francileni Gomes.*

*Aos professores do programa e aos demais que contribuíram tanto na execução do trabalho diretamente quanto indiretamente. Gostaria de agradecer em especial às professoras Marilena Araújo, Geormenny dos Santos, Eloísa Andrade e Antônio Manoel.*

*E à Deus por ter iluminado meus passos, dado força, fé e perseverança.*

## RESUMO

O presente estudo objetivou o aproveitamento das fibras resultantes da prensagem industrial do óleo de palma. Inicialmente, as fibras prensadas de palma (FPP) foram caracterizadas físico-quimicamente e foram determinados os rendimentos globais de extração por CO<sub>2</sub> supercrítico nas temperaturas de 40 e 60 °C, e pressões de 150, 300 e 450 bar. Os extratos oleosos foram avaliados por meio das análises de cromatografia gasosa e carotenoides totais, o extrato oleoso obtido na melhor condição foi caracterizado físico-quimicamente por meio das análises de índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, índice de refração e densidade relativa. Posteriormente, foram realizados 30 ensaios de reação de transesterificação via etanol supercrítico e CO<sub>2</sub> como cossolvente nas razões molares de 20:1 e 40:1 (etanol:óleo), temperaturas de 150, 250 e 350 °C, tempos de 10, 20, 30, 40 e 60 minutos, pressão de 200 bar e agitação de 600 rpm, o produto obtido foi analisado com relação ao seu teor de ésteres de ácidos graxos. A condição operacional de melhor rendimento global do extrato oleoso (6,06%) das FPP foi obtida a 40 °C e 300 bar, com base em um menor consumo energético e de CO<sub>2</sub>. Os extratos oleosos apresentaram baixo teor de carotenoides, mais de 80% de ácidos graxos saturados e características físico-químicas dentro ou próximas às determinadas pelo *Codex Alimentarius*. A transesterificação supercrítica apresentou rendimento máximo de ésteres de 99,33%, sendo considerada a melhor condição de transesterificação a condição operacional que obteve 96,58% de ésteres de ácidos graxos e que operou à razão molar de 20:1, temperatura de 150 °C e tempo de 40 minutos, com resultado dentro do limite mínimo exigido pela legislação vigente.

**Palavras-chave:** Resíduo agroindustrial de palma, extração supercrítica, transesterificação supercrítica.

## ABSTRACT

The present study aimed the utilization of the resulting fibers from the industrial pressing of palm oil. The pressed palm fibers (PPF) were physico-chemically characterized and the overall yields of supercritical CO<sub>2</sub> extraction at temperatures of 40 and 60 °C and pressures of 150, 300 and 450 bar were determined. The extracts were analyzed by gas chromatography and carotenoids analysis; the oil extract obtained in the best condition was characterized by acid, peroxide, saponification, refractive indexes and relative density. Afterwards, thirty transesterification reactions were carried out using supercritical ethanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent at molar ratios of 20:1 and 40:1 (ethanol:oil); temperatures of 150, 250 and 350 °C; periods of 10, 20, 30, 40 and 60 minutes; pressure of 200 bar and stirring at 600 rpm. The product obtained was analyzed for its content of fatty acid esters. The operational condition of the best overall yield of the oil extract (6.06%) was obtained at 40 °C and 300 bar, based on lowest energy and CO<sub>2</sub> consumption. Oil extracts presented low carotenoids content. They also presented more than 80% of saturated fatty acids and their physico-chemical characteristics met or were close to those determined by the *Codex Alimentarius*. The supercritical transesterification showed a maximum ester yield of 99.33%. The best transesterification condition was the one which presented yield of 96.58% of fatty acid esters and that operated at molar ratio of 20:1, temperature of 150 °C and time of 40 minutes.

**Keywords:** Agro-industrial palm residue, supercritical extraction, supercritical transesterification.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Planta de dendezeiro, inflorescência e frutos (Fonte: Virboga, 2015).....	18
<b>Figura 2.</b> Diagrama de fases genérico ilustrando o plano supercrítico (Fonte: Brunner, 1994) .....	21
<b>Figura 3.</b> Fluxograma de extração supercrítica (Fonte: Brunner, 1994) .....	22
<b>Figura 4.</b> Etapas reacionais da transesterificação de ácidos graxos (Fonte: Adaptado de Suarez et al., 2007; Candeia, 2008) .....	25
<b>Figura 5.</b> Fibras prensadas na sua forma original (a) e fibras prensadas após o pré-tratamento (b) (Fonte: Autor) .....	30
<b>Figura 6.</b> Esquema do aparato empregado na determinação de umidade em matérias-primas contendo substâncias voláteis (adaptado de Jacobs, 1973). .....	31
<b>Figura 7.</b> Unidade de extração supercrítica do laboratório de extração - LABEX/UFPA, (a) visão frontal, (b) visão lateral (Fonte: Autor).....	34
<b>Figura 8.</b> Interior do forno da unidade de extração com o vaso extrator conectado aos dutos capilares (Fonte: Autor).....	36
<b>Figura 9.</b> Fluxograma de extração supercrítica da unidade experimental Spe-ed SFE. 1. Tanque de CO <sub>2</sub> ; 2. Banho de refrigeração; 3. Bomba; 4.Compressor; 5. Forno; 6. Vaso de extração; 7. Monitor; 8. Frasco coletor; 9. Medidor de vazão; 10. Saída de CO <sub>2</sub> ; V1 – V6 Válvulas de controle de fluxo.....	37
<b>Figura 10.</b> Aparato experimental da reação de transesterificação do extrato oleoso das FPP com etanol e CO <sub>2</sub> em condições supercríticas (Fonte: Autor) .....	42
<b>Figura 11.</b> Fluxograma utilizado na transesterificação com etanol e CO <sub>2</sub> supercríticos. 1. Tanque de CO <sub>2</sub> ; 2. Banho de refrigeração; 3. Bomba; 4.Compressor; 5. Colar de aquecimento; 6. Autoclave, 7. Agitador magnético; 8. Banho de refrigeração; 9. Termopar; 10. Cabeçote de segurança e disco de ruptura; 11. Coletor de amostra; V1-V2 / VM01-VM06 Válvulas de controle de fluxo.....	43
<b>Figura 12.</b> Amostras do extrato oleoso obtidos em diferentes condições. Condição de extração: <b>a</b> – 40 °C/150 bar, <b>b</b> - 40 °C/300 bar, <b>c</b> - 40 °C/450 bar, <b>d</b> – 60 °C/150 bar, <b>e</b> - 60 °C/300 bar, <b>f</b> - 60 °C/450 bar ( <b>Fonte:</b> Autor) .....	47
<b>Figura 13.</b> Isotermas de rendimento global das FPP ( <i>Elaeis guineensis</i> Jacq.), (●) 40°C e (▲) 60°C. A- Rendimento em função da pressão, B- Rendimento em função da densidade. ....	48
<b>Figura 14.</b> Conversão em ésteres alquílicos de acordo com o tempo e temperatura reacionais. A – razão molar de 20:1 e B - razão molar de 40:1 .....	60

**Figura 15.** Rendimento de ésteres em função da razão molar e temperatura no tempo de 20 minutos. .... 61

**Figura 16.** Cromatogramas dos extratos oleosos. A - 40 °C/150 bar, B - 40 °C/300 bar, C - 40 °C/450 bar, D - 60 °C/150 bar, E - 60 °C/300 bar, F - 60 °C/450 bar..... 116

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Produção dos principais óleos vegetais no período de 2011 a 2017 ( <b>Fonte:</b> USDA - Oilseeds: World Markets and Trade, 2016).....	17
<b>Tabela 2.</b> Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na produção de biodiesel (Fonte: Khalil, 2006) .....	26
<b>Tabela 3.</b> Trabalhos publicados referentes a transesterificação pelo método supercrítico .....	28
<b>Tabela 4.</b> Condições operacionais das isotermas de extração .....	34
<b>Tabela 5.</b> Condições operacionais da transesterificação supercrítica com etanol e CO <sub>2</sub> .....	44
<b>Tabela 6.</b> Valor da caracterização das FPP comparado a dados da literatura.....	45
<b>Tabela 7.</b> Densidade do CO <sub>2</sub> e rendimento global do extrato oleoso das FPP .....	46
<b>Tabela 8.</b> Perfil de ácidos graxos do extrato oleoso das FPP nas diferentes condições de extração supercrítica .....	50
<b>Tabela 9.</b> Perfil de ácidos graxos do óleo das FPP na melhor condição comparado a dados da literatura.....	52
<b>Tabela 10.</b> Carotenoides totais nas diferentes condições de extração .....	54
<b>Tabela 11.</b> Caracterização físico-química do extrato oleoso das FPP a 40 °C e 300 bar comparada a valores de referência do óleo de palma .....	54
<b>Tabela 12.</b> Conversão de ésteres alquílicos de acordo com a razão molar, temperatura e tempo .....	57
<b>Tabela 13.</b> Ésteres alquílicos identificados no produto transesterificado do óleo das FPP, obtidos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.....	117

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	OBJETIVO GERAL .....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	ESPÉCIE VEGETAL .....	17
<b>3.1.1</b>	<b><i>Elaeis guineensis</i> Jacq.</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Processamento do dendê e sua biomassa</b> .....	<b>19</b>
3.2	EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA .....	20
3.3	TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	23
<b>3.3.1</b>	<b>Reação de transesterificação convencional</b> .....	<b>24</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Reação de transesterificação pelo método supercrítico</b> .....	<b>27</b>
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
4.1	MATÉRIA-PRIMA .....	29
4.2	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS PRENSADAS DE PALMA (FPP) .....	29
<b>4.2.1</b>	<b>Pré-tratamento das FPP (secagem, moagem e separação granulométrica)....</b>	<b>29</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Caracterização físico-química das FPP.....</b>	<b>30</b>
4.2.2.1	<i>Umidade</i> .....	30
4.2.2.2	<i>Teor de cinzas</i> .....	31
4.2.2.3	<i>Teor de lipídeos</i> .....	32
4.2.2.4	<i>Proteínas totais</i> .....	32
4.2.2.5	<i>Fibra bruta</i> .....	32
<b>4.2.3</b>	<b>Determinação da densidade real, cálculo da densidade aparente e porosidade do leito</b> .....	<b>32</b>
4.3	EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA .....	33
<b>4.3.1</b>	<b>Unidade de extração.....</b>	<b>33</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Determinação das isotermas de rendimento global</b> .....	<b>34</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Procedimento operacional</b> .....	<b>35</b>
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO OLEOSO .....	39
<b>4.4.1</b>	<b>Determinação do teor de ácidos graxos.....</b>	<b>39</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Carotenoides totais</b> .....	<b>39</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Caracterização físico-química</b> .....	<b>40</b>
4.4.3.1	<i>Índice de acidez</i> .....	40
4.4.3.2	<i>Índice de saponificação</i> .....	40
4.4.3.3	<i>Índice de peróxido</i> .....	40
4.4.3.4	<i>Índice de refração</i> .....	40
4.4.3.5	<i>Densidade</i> .....	40

4.5	TRANSESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS .....	41
4.5.1	<b>Descrição do equipamento.....</b>	<b>41</b>
4.5.2	<b>Procedimento experimental.....</b>	<b>42</b>
4.5.3	<b>Transesterificação com etanol e CO<sub>2</sub> em condições supercríticas .....</b>	<b>43</b>
4.6	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES POR CROMATOGRAFIA GASOSA	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45
5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FPP .....	45
5.2	ISOTERMAS DE RENDIMENTO GLOBAL .....	46
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO OLEOSO .....	49
5.3.1	<b>Teor de ácidos graxos.....</b>	<b>49</b>
5.3.2	<b>Carotenoides totais.....</b>	<b>53</b>
5.3.3	<b>Caracterização físico-química do extrato oleoso .....</b>	<b>54</b>
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO TRANSESTERIFICADO .....	56
5.4.1	<b>Rendimento de ésteres de ácidos graxos .....</b>	<b>56</b>
5.4.2	<b>Influência da razão molar, temperatura e tempo na reação de transesterificação .....</b>	<b>58</b>
6	CONCLUSÃO .....	62
7	REFERÊNCIAS .....	63
8	ANEXOS.....	75
8.1	ANEXO I – ARTIGO “VALIDATION OF A HIGH PRESSURE SEMI-BATCH REACTOR: TRANSESTERIFICATION OF SOYBEAN OIL USING METHANOL” .....	75
8.2	ANEXO II – CROMATOGRAMAS DO PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DAS FPP .	115
8.3	ANEXO III – PERFIL DE ÉSTERES ALQUÍLICOS DO PRODUTO TRANSESTERIFICADO DO ÓLEO DAS FPP E ETANOL .....	117
8.4	ANEXO IV – CARTA DE SUBMISSÃO DO ARTIGO “VALUATION OF PRESSED PALM FIBERS ( <i>ELAEIS GUINEENSIS</i> JACQ.) OIL OBTAINED BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE EXTRACTION” À REVISTA “JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS” .....	119
8.5	ANEXO V - TRABALHOS DESENVOLVIDOS DURANTE A PÓS-GRADUAÇÃO .....	120

### 1 INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais são extraídos de plantas para uso como matérias-primas nas indústrias de alimentos, cosméticos, fármacos de uso medicinal e mais recentemente como combustível para geração de energia, como o biodiesel. A importância econômica que as plantas representam à Região Amazônica pode estar associada à aplicação de seus óleos vegetais em processos tecnológicos e industriais. Por conta disso, há um melhor investimento no setor de extração de tais plantas, proporcionando uma expansão no mercado nacional e internacional.

Entretanto, esta fase de exploração de óleos vegetais na Amazônia é muito recente, em média 20 anos. E se a extração for executada de forma indevida isto pode acarretar na degradação da floresta. Então, o grande desafio está em se desenvolver sustentavelmente e ao mesmo tempo, buscar minimizar os efeitos indesejáveis deste desenvolvimento sem causar danos ambientais. Neste contexto, a elaboração e execução de projetos na atividade de extração de óleos vegetais são essenciais para reconhecimento e interação de instituições públicas, privadas e empresas da região do Baixo Tocantins.

O Pará é o maior produtor de óleo de palma do Brasil, com atividades que correspondem a 95% da produção nacional, tendo várias empresas que o exploram industrialmente. Pode-se citar como exemplos a Biopalma da Amazônia S.A. que possui uma usina extratora de palma, localizada no município de Moju, com capacidade de extração de 120 toneladas/hora de cachos de fruto fresco (CFF), que representa cerca de 25 toneladas/hora de óleo; e a Agropalma S.A., que ocupa uma área total de 107 mil hectares, com fábricas de óleo bruto nos municípios de Tailândia, Moju, Acará e Tomé-Açu com capacidade de processar 320 toneladas de óleo bruto/dia, detendo 75% da produção nacional de óleo de palma e, uma refinaria e fábrica de gorduras localizadas em Belém (AGROPALMA, 2014a; FIEPA, 2014) e mais recentemente outra refinaria localizada em Limeira/SP (BIODIESELBR, 2016).

Os óleos do fruto do dendezeiro podem ser utilizados em diversos setores como o de cosméticos, produtos farmacêuticos, lubrificantes e alimentos, sendo que, para o uso de biocombustível, está comprovado que a palma possui a maior produtividade em óleo bruto (tonelada/hectare) entre as oleaginosas (CÉSAR e BATALHA, 2013).

O dendezeiro, também conhecido como palma africana (*Elaeis guineensis* Jacq.), pode produzir dois tipos de óleo a partir de seus frutos: i) Óleo de palma que é extraído do mesocarpo; ii) Óleo de palmiste extraído da amêndoa. O óleo de palma, uma vez refinado, pode ser utilizado na fabricação de margarina, substituto da gordura do leite, biscoitos, pães, sorvetes ou óleo de cozinha. Ele, também, é utilizado para a produção de sabão, detergente, vela, produtos farmacêuticos, cosméticos, pigmentos naturais, biodiesel além de outras aplicações (CONAB-MAPA, 2006; LEVERMANN e SOUZA, 2014).

O biodiesel é um combustível renovável, desenvolvido como um possível substituto ao óleo diesel. Como combustível alternativo, o biodiesel oferece muitos benefícios em relação ao óleo diesel: é renovável, biodegradável, possui baixa toxicidade e não apresenta em sua composição enxofre e compostos aromáticos e possui menor emissão de partículas (HC, CO e CO<sub>2</sub>) (FERRARI et al., 2005; QUEIROZ et al., 2012; SANTANA, 2012). Ele, também, é ambientalmente amigável devido a sua baixa emissão de monóxido de carbono (ZABETI et al., 2009). Além disso, o biodiesel pode ser utilizado em motores diesel sem a necessidade de modificação (DUBE et al., 2007), e pode ser misturado ao óleo diesel (GONZALEZ et al., 2008).

O biodiesel, ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, pode ser produzido a partir dos óleos vegetal, animal ou reciclado. Atualmente, a principal matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil é o óleo de palma, devido à sua produção abundante. Convencionalmente, o biodiesel é produzido por meio de uma reação de transesterificação utilizando um catalisador ácido / base em fase homogênea (KOUZU et al., 2008). Este processo convencional apresenta muitas desvantagens, tais como a formação de produtos secundários, sob a forma de sabão (ZABETI et al., 2009), e a complexidade de separação dos produtos do catalisador (CANAKI e GERPEN, 1999). Ademais, os resíduos alcalinos formados em grandes quantidades requerem um processo avançado e grande quantidade de energia para o tratamento, o que por sua vez aumenta o custo de produção. Os inconvenientes do processo convencional podem ser superados de duas formas: por meio do uso de catalisadores sólidos em fase heterogênea ou pela utilização de solvente no estado supercrítico (ZABETI et al., 2009).

O catalisador desempenha um papel importante na produção de biodiesel. Pesquisas, nos últimos anos, estão sendo realizadas com foco em catalisadores em fase heterogênea

devido às vantagens destes em termos de separação e reutilização sobre o tradicional catalisador em fase homogênea. Com objetivo de tornar o processo totalmente "verde", pesquisadores estão buscando preparar catalisadores a partir de fontes renováveis, como a biomassa. Dentro deste conceito, foram introduzidos os catalisadores à base de carbono, produzidos a partir de resíduos gerados em diferentes processos industriais (KONWAR et al., 2014).

Alternativamente, o processo utilizando fluido no estado supercrítico tem sido utilizado para produção de biodiesel. O processo supercrítico permite que a matéria-prima contenha certa quantidade de água e ácidos graxos livres. A elevada taxa de reação, a utilização ou não de qualquer catalisador, também são as suas vantagens em relação ao método tradicional de produção de biodiesel. Kusdiana e Saka (2001) aplicaram pela primeira vez a técnica supercrítica para produção de biodiesel.

A extração com fluido supercrítico, em particular com o dióxido de carbono, proporciona a obtenção de produtos isentos de resíduos tóxicos e que geralmente possuem uma qualidade elevada quando comparada aos produtos obtidos por técnicas convencionais, tornando-se, portanto um processo de grande interesse para as indústrias alimentícias, farmacêuticas, cosméticos e oleoquímicas (SAHENA et al., 2009; ÖZKAL e YENER, 2016).

O uso do dióxido de carbono como fluido supercrítico oferece várias vantagens adicionais tais como: eliminação da toxicidade residual dos solventes, baixa temperatura e pressão crítica, baixa deterioração dos compostos termossensíveis, seletividade quanto aos compostos indesejados, além de preservar as propriedades sensoriais do material em aplicações alimentícias e farmacêuticas. O sucesso da tecnologia supercrítica para as mais diversas aplicações depende do conhecimento desta tecnologia sob o enfoque de diferentes áreas de estudo. Isto inclui os aspectos fundamentais sobre a transferência de massa e a termodinâmica do equilíbrio de fases (HERRERO et al., 2010; SCOPEL et al., 2016).

Neste contexto, a proposta deste trabalho foi de obter extratos das fibras prensadas de palma empregando o dióxido de carbono como solvente e utilização do extrato obtido na condição de melhor rendimento para a transesterificação supercrítica com etanol e dióxido de carbono como co-solvente.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Obter o óleo residual das fibras prensadas de palma via CO<sub>2</sub> supercrítico, analisando quais as melhores condições operacionais para melhor rendimento global de extração; posteriormente, este óleo foi empregado na transesterificação supercrítica etanólica com CO<sub>2</sub> como co-solvente avaliando a melhor condição para obtenção de um maior teor de ésteres.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estudar sistematicamente o preparo e caracterizar físico-quimicamente as fibras prensadas de palma;
- Determinar as isotermas de rendimento global na extração com CO<sub>2</sub> supercrítico;
- Determinar a composição de ácidos graxos dos extratos obtidos;
- Determinar as características físico-químicas do extrato obtido;
- Realizar a transesterificação do extrato com etanol em condições supercríticas;
- Determinar o perfil de ésteres do produto transesterificado.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ESPÉCIE VEGETAL

##### 3.1.1 *Elaeis guineensis* Jacq.

O dendezeiro é uma palmeira (*Elaeis guineensis* Jacq.) originária da costa ocidental da África, que foi introduzida no Brasil no período colonial, tendo se adaptado bem às condições climáticas do país (CONAB-MAPA, 2006; LIMA, 2010; LEVERMANN e SOUZA, 2014).

Os maiores produtores de dendê são a Indonésia e a Malásia que controlam cerca de 86% da produção mundial de óleo de palma bruto. No Brasil, as principais áreas produtoras estão localizadas no Amazonas, Pará, Amapá e Bahia, sendo o Pará o maior produtor nacional de óleo e onde se concentra mais de 85% da área plantada. Nessa região, ocorre maior flutuação em energia solar, temperatura do ar, umidade atmosférica (distribuição das chuvas), que é o elemento climático de maior influência na produtividade do dendê (VAINSENER, 2009; AGROPALMA, 2014b; BRASIL, 2015; USDA, 2016).

A Tabela 1 apresenta os óleos vegetais mais produzidos no mundo. A partir da tabela é possível inferir a expressiva participação do óleo de palma no mercado internacional, sendo este o mais produzido e, estando em destaque em relação a outros óleos de expressiva importância para o mercado internacional como os óleos de soja, colza, girassol e palmiste (USDA, 2016).

**Tabela 1.** Produção dos principais óleos vegetais no período de 2011 a 2017 (Fonte: USDA - Oilseeds: World Markets and Trade, 2016)

Produção (mil ton)	2011/ 12	2012/ 13	2012/ 13	2014/ 15	2015/ 16	2016/ 17
Óleo de Palma	52,53	56,38	59,34	61,64	61,55	65,39
Óleo de Soja	42,82	43,10	45,11	49,04	52,23	53,63
Óleo de Colza	24,84	25,69	27,26	27,64	27,34	26,48
Óleo de Girassol	14,37	12,88	15,55	14,96	15,12	15,81
Óleo de Palmiste	6,24	6,72	7,13	7,39	7,35	7,66

O dendezeiro (Figura 1) é uma planta monocotiledônea da família das palmáceas. Sua estirpe é evidenciada após 5 a 6 anos da germinação, crescendo 15 m, ou mais, com 20 a 30 cm de diâmetro. As raízes se desenvolvem até 4 m, mas podem atingir até 10 m de profundidade. As folhas são formadas no topo da estirpe, no formato de uma coroa, com 20 a

25 folhas com 5 a 7 m de comprimento. A gema terminal, conhecida como palmito, é constituída de tecidos foliares tenros. A primeira floração da planta ocorre aos 3 a 5 anos, apresentando um ciclo de 25 anos (EMBRAPA, 1980; LIMA, 2010; PÁDUA, 2012; BRASIL, 2015).



**Figura 1.** Planta de dendezeiro, inflorescência e frutos (Fonte: Virboga, 2015)

O ovário fecundado é verde e ao se desenvolver, de acordo com a variedade, torna-se negro ou violáceo até atingir as dimensões do fruto desenvolvido. Nesse estágio, o óleo começa a acumular-se no mesocarpo até a maturação, tornando-o vermelho-alaranjado. Os frutos são drupas de forma oval, devido ao grande número de frutos fortemente adensados, estes são amassados durante o crescimento, mas sem qualquer prejuízo aos frutos. A morfologia dos frutos é irregular, com dimensões variando de 2 a 5 cm de comprimento e 3 a 30 g de peso. Eles apresentam epicarpo, mesocarpo, endocarpo e endosperma, podendo ter dificilmente 2 a 3 endospermas (ou amêndoa) por fruto. O mesocarpo é carnoso, fibroso e rico em óleo, revestido pelo epicarpo firme e delicado. O endocarpo é lenhoso e contém uma

amêndoa branca, de aspecto cartilaginoso (GONÇALVES, 2001; LIMA, 2010; PALMA, 2011).

Os frutos produzem dois tipos de óleos: o azeite de dendê ou óleo de palma (*palm oil*) como é conhecido no mercado internacional, que deriva do mesocarpo (polpa) do fruto, e o óleo de palmiste (*palm kernel*) que provém do endosperma (amêndoa) do fruto (LEVERMANN e SOUZA, 2014).

Inúmeros são os usos e aplicações dos óleos de palma e palmiste, tanto para alimentação humana e animal como para outros usos não alimentícios. Para alimentação humana, o óleo de palma pode ser utilizado no preparo de margarina, gordura para panificação, biscoito, massas e tortas, pó para sorvete, óleo de cozinha, etc. Na alimentação animal, no preparo de rações balanceadas obtidas por meio de uma mesclagem com a torta de palmiste e do óleo de palma. Para usos não alimentícios, os óleos são usados como insumos na fabricação de velas, cosméticos, detergentes, substituto do diesel, glicerina, folhas de flandres, tintas, lubrificantes, polidores, resinas, chapas de aço, etc. (BARCELOS et al., 1999; LEVERMANN e SOUZA, 2014).

### **3.1.2 Processamento do dendê e sua biomassa**

O processamento dos frutos é iniciado pelo tratamento térmico dos cachos em autoclaves (esterilização) que tem por objetivo evitar o aumento da acidez, inativar as enzimas e facilitar o desprendimento dos frutos do cacho. Em seguida, os cachos são levados ao debulhador para separação dos frutos do cacho e posteriormente ao malaxador para que haja a quebra da estrutura das células oleíferas da polpa e liberação do óleo. A massa que sai do malaxador é submetida à prensagem onde o óleo é extraído, deixando a semente intacta misturada com as fibras da polpa. O resíduo da prensagem é desfibrado para separação dos caroços. As amêndoas, após serem separadas das cascas, são trituradas e prensadas para obtenção do óleo de palmiste (EMBRAPA, 1980; BRASIL, 2003; LIMA, 2010).

A cultura do dendê apresenta rendimentos entre 25 e 28 toneladas de cachos por hectare ao ano, com rendimento de 4 a 6 toneladas de óleo por hectare. O processamento dos frutos do dendezeiro fornece, em média, os seguintes produtos: óleo de palma bruto, 20%;

óleo de palmiste, 1,5%; e os seguintes subprodutos: torta de palmiste, 3,5%; engaços, 22%; fibras da polpa, 12%; cascas da amêndoa, 5%; e efluentes líquidos, 50%. As fibras resultantes da extração mecânica do óleo do mesocarpo ainda contêm entre 5 e 7% de óleo residual. Neste panorama, um crescimento acelerado e expressivo do cultivo dessa palmácea pode contribuir para o aumento de subprodutos orgânicos e biomassa, oriundos tanto do campo quanto da usina (EMBRAPA, 2006; LAU et al., 2008; MACEDO et al., 2010).

No Brasil, a maior parte dos resíduos agroindustriais é proveniente da produção de palma, soja, trigo, milho, bagaço de cana e coco. No processamento dos cachos de palma, para produção de óleo, há um grande acúmulo de biomassa como a fibra prensada (aproximadamente 600.000 toneladas/ano), contribuindo no aumento das emissões de gases do efeito estufa devido ao atraso da bioconversão do metano (HAFIS et al., 2013; CARDENAS-TORO et al., 2014).

As fibras prensadas de palma (FPP) são uma combinação das fibras de palma, casca da amêndoa, amêndoa prensada e detritos (NEOH et al., 2011). Estas possuem diversas aplicações como alimentação animal; extração de compostos bioativos, obtenção de açúcar, produção de bioetanol, metanol, biogás, biocombustível, polímeros, polifenóis para recobrimento de nanopartículas e lubrificantes (SOUSA et al., 2010; BOONSAWANG et al., 2012; COSTA et al., 2013; HAFIS et al., 2013; PRADO et al., 2014; CHAIKITKAEW et al., 2015; JO et al., 2015; DAL PRÁ et al., 2016; VANAAMUDAN et al., 2016).

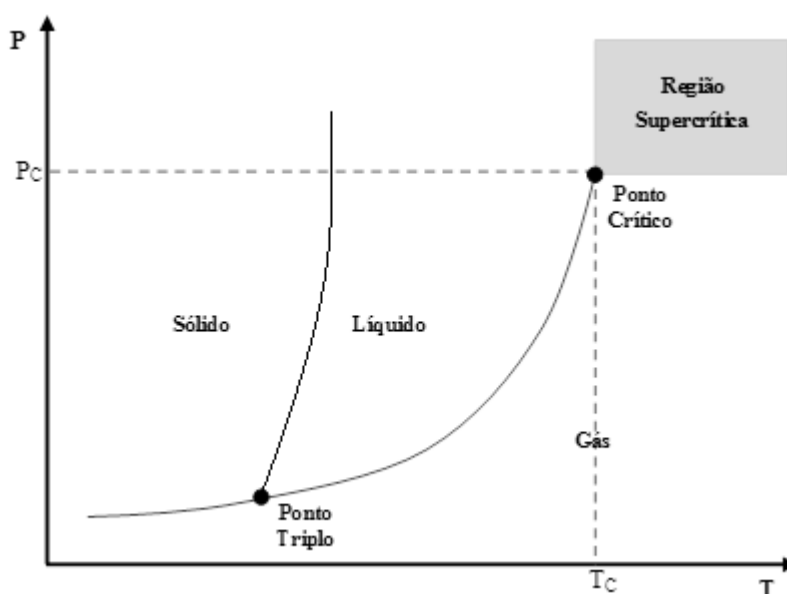
### 3.2 EXTRAÇÃO SUPERCRTICA

Há muito tempo a extração é empregada para a separação de substâncias a partir de vegetais com fins alimentícios, farmacêuticos, dentre outros. Vários extratos naturais ricos em compostos bioativos podem ser obtidos por meio de processos de extração supercrítica com a finalidade de se obter produtos mais puros e padronizados, oferecendo uma solução de utilização sustentável para a biomassa proveniente da agroindústria, além de uma alternativa aos solventes convencionais (MAUL et al., 1996; MARTINEZ-CORREA et al., 2011; CARDENAS-TORO et al., 2014).

A extração com fluidos supercríticos (FSCs) é uma operação unitária por contato que se fundamenta no equilíbrio e nas propriedades físico-químicas dos FSCs, sendo dependente de condições operacionais como: temperatura, pressão, vazão de solvente, morfologia do material, tratamento prévio da matriz sólida porosa e das propriedades físicas do leito fixo como a porosidade, distribuição e tamanho de partícula, conteúdo inicial de soluto na matriz sólida e altura do leito fixo (BRUNNER, 1994; MICHIELIN, 2002).

O método de extração por FSC apresenta vantagens sobre os convencionais devido não utilizar solventes orgânicos, na maioria das vezes, e operação à temperatura mais baixa, o que reduz a incidência de degradação do produto e não requerimento de passos de purificação subsequentes, sendo ambientalmente amigável e reduzindo os custos de pós-processamento já que não há mais a necessidade de eliminar solventes dos extratos (MAUL et al., 1996; PIANTINO et al., 2008).

Um FSC é uma substância que se encontra em condições de pressão e temperatura acima de seu ponto crítico ( $P_C$  e  $T_C$ ), sendo este definido como o maior valor que uma substância pode existir em equilíbrio como líquido e gás. A região supercrítica está representada no diagrama de fases da Figura 2.

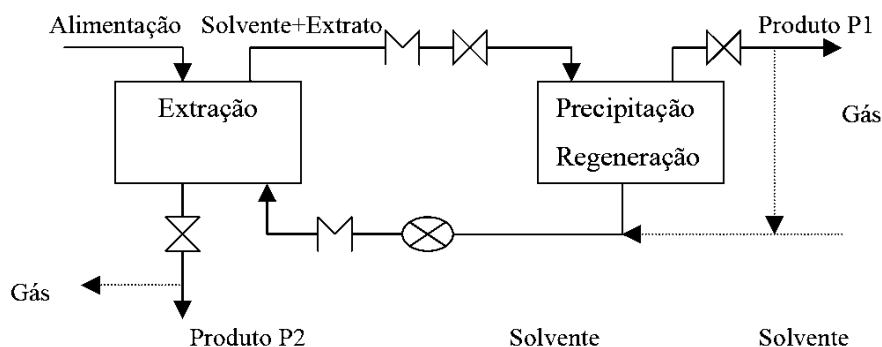


**Figura 2.** Diagrama de fases genérico ilustrando o plano supercrítico (Fonte: Brunner, 1994)

Os FSCs possuem características intermediárias entre a dos líquidos e a dos gases. O coeficiente de difusão dos FSCs é alto e próximo ao dos gases, aumentando assim a

difusividade quando estão no estado líquido, proporcionando uma rápida e eficiente transferência de massa. A densidade dos FSCs é maior do que a de um gás, havendo um maior poder de solvatação devido à alta compressibilidade. Além disso, eles apresentam uma baixa viscosidade e ausência de tensão superficial, promovendo uma maior penetração na matriz sólida (CARRILHO et al., 2001; CASTRO et al., 2004).

A extração com FSC ocorre em duas etapas, na primeira o solvente (FSC) é alimentado no extrator e escoar uniformemente por meio das partículas sólidas, que têm suas estruturas celulares dilatadas havendo uma redução à resistência de transporte de massa, promovendo a solubilização dos compostos e transporte para a superfície do sólido. A segunda etapa ocorre quando a mistura solvente/extrato deixa o extrator e passa pelo precipitador, onde os compostos são separados devido à redução de poder de solvatação do solvente (BRUNNER, 1994). A Figura 3 ilustra o fluxograma decorrente da extração com FSC.



**Figura 3.** Fluxograma de extração supercrítica (Fonte: Brunner, 1994)

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é amplamente utilizado como FSC por apresentar baixas temperatura crítica ( $31,1\text{ }^\circ\text{C}$ ) e pressão crítica ( $73,7\text{ bar}$ ), além de ser: não-tóxico, não-inflamável, inodoro e facilmente separado do extrato. Devido a sua baixa temperatura crítica, é possível utilizá-lo para extrair compostos termicamente sensíveis e reativos (SOETAREDDJO et al., 2013).

O  $\text{CO}_2$  é indicado para extrair compostos apolares, porém quando solventes orgânicos mais polares como o acetato de etila, etanol ou metanol são adicionados a polaridade é modificada sendo possível extrair outros compostos, estes solventes agregados são chamados de cossolventes (MAUL, 1996; DÍAZ, 2010).

Na extração supercrítica, a determinação das isotermas de rendimento global é de fundamental importância, pois o seu conhecimento permite a seleção da melhor condição operacional (temperatura e pressão). Carvalho JR. (2005), Santos (2012) e Botelho (2013) trabalharam com a determinação de isotermas de rendimento global na extração alecrim, castanha-do-Pará e gergelim preto, respectivamente, por extração supercrítica com CO<sub>2</sub>. Em seus estudos foi concluído que em uma maior pressão e temperatura há um maior rendimento global devido ao aumento da pressão provocar um aumento na densidade do solvente e, conseqüentemente, aumento no seu poder de solubilização dos compostos extraíveis.

### 3.3 TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Devido ao crescente interesse do mundo em estudos focados no aumento da participação das fontes renováveis na matriz energética obtidas a partir de resíduos agroindustriais, a variação do preço do petróleo, as questões de insegurança energética e a preocupação com a sustentabilidade do planeta, vem ocorrendo uma constante elevação na produção de biocombustíveis (QUEIROZ et al., 2012; PRADO et al., 2014).

O biodiesel é uma alternativa aos combustíveis de origem fóssil, apresentando propriedades similares às do diesel, derivado do petróleo. Podendo ser proveniente de óleos vegetais (dendê, babaçu, soja, palma, mamona, girassol, algodão, canola, andiroba entre outras oleaginosas) e gorduras animais. O biodiesel tornou-se mais atraente recentemente devido aos seus benefícios ambientais e ao fato de a produção ser realizada a partir de recursos renováveis (PARENTE, 2003; GUI et al., 2009; YEE et al., 2009).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2016) o biodiesel é definido como: “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos, de origem vegetal ou animal”. O diesel recebe a classificação de “Óleo Diesel BX” que se define como o “óleo diesel A (produzido por processos de refino de petróleo) adicionado de biodiesel”. Podendo ser puro (B<sub>100</sub>) ou misturado ao diesel em diversas concentrações (B<sub>2</sub> quando contém 2% de biodiesel, B<sub>5</sub> com 5%, B<sub>30</sub> com 30%, e assim, por conseguinte) (GONZALEZ et al., 2008).



Atualmente, a resolução nº 30/2016 estabelece que o volume máximo de biodiesel a ser adicionado ao diesel fóssil é de 30% (ANP, 2016).

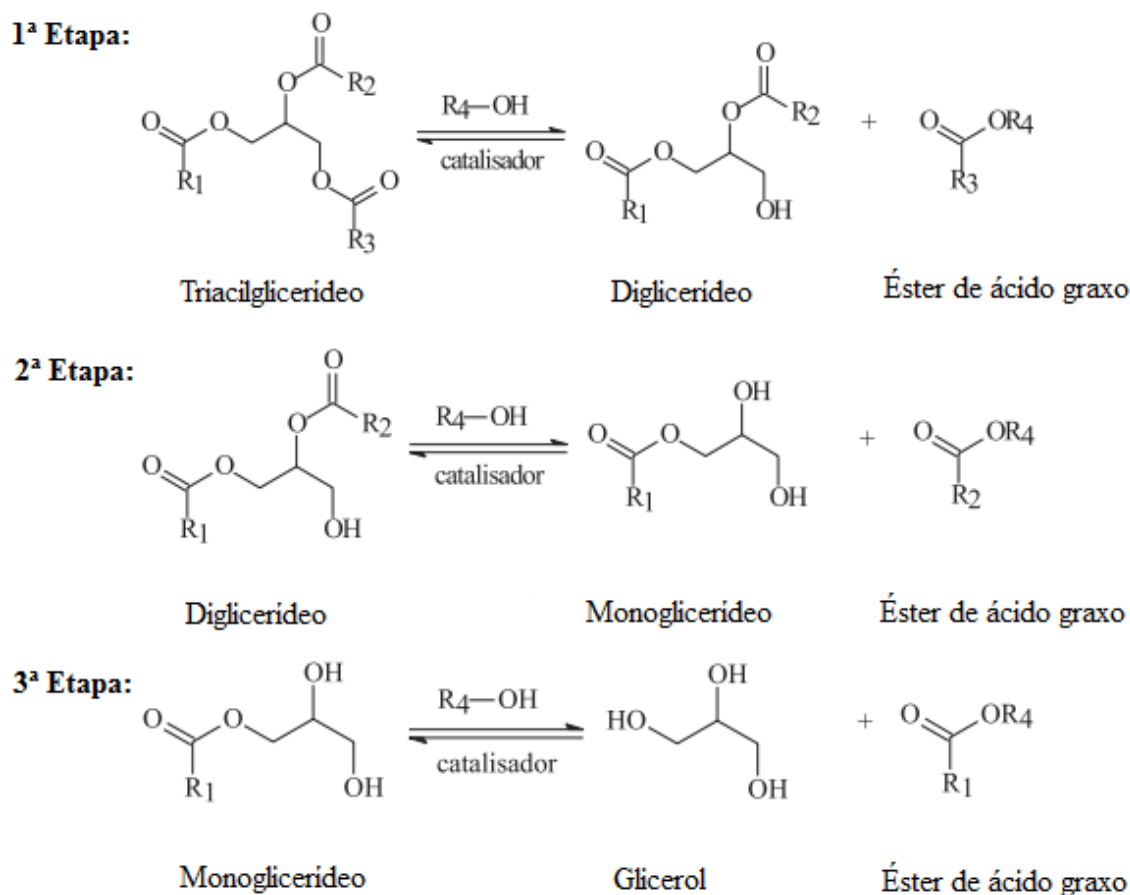
### 3.3.1 Reação de transesterificação convencional

A priori, os óleos vegetais foram utilizados como combustíveis sem modificações, entretanto, devido a problemas operacionais, vários processos foram e vêm sendo desenvolvidos para transformá-los em uma forma mais adequada. Existem diversos processos para tornar viável a produção de biodiesel, tais como: transesterificação, craqueamento, microemulsificação, hidrodestilação, esterificação e diluição. Dentre as alternativas disponíveis, o processo mais comum é o da transesterificação (SUAREZ et al., 2007; ENCARNAÇÃO, 2008; FALCÃO, 2011; RAMOS et al., 2011; GHESTI et al., 2012).

A produção do biodiesel é iniciada pelo pré-tratamento da matéria-prima. Nesta etapa, o óleo é filtrado para que contaminações sólidas sejam removidas, há também a remoção de água por meio da desumidificação para que não haja a hidrólise dos triglicerídeos ocasionando a formação de sais de ácidos graxos (LIMA, 2013).

Em seguida, é realizada a determinação e tratamento dos ácidos graxos livres do óleo, devendo ser inferior a 3% para que a reação de transesterificação possa ser satisfatória, não ocorrendo a reação catalítica levando à saponificação. Os ácidos graxos livres podem ser removidos por meio da neutralização com uma lavagem com hidróxido de potássio ou de sódio, seguida de uma operação de desumidificação ou secagem para posterior reação e produção do biodiesel (FERRARI et al, 2005; EMBRAPA, 2006; FRE, 2009).

A reação de transesterificação ou alcoólise, de maneira geral, consiste em uma sequência de três reações (Figura 4) consecutivas e reversíveis. Na primeira etapa há a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos, estes em monoglicerídeos e por último, estes, em glicerol, obtendo-se um mol de éster a partir da cadeia de glicerídeo de cada etapa reacional (SUAREZ et al., 2007; ANASTOPOULOS et al., 2009).



**Figura 4.** Etapas reacionais da transesterificação de ácidos graxos (Fonte: Adaptado de Suarez et al., 2007; Candeia, 2008)

Estequiometricamente, para que a reação ocorra, deve haver uma proporção molar de 3:1 de álcool para triglicerídeo. Entretanto, a utilização de excesso de álcool no meio reacional é empregada para promover um aumento no rendimento em ésteres e para permitir a separação das fases a partir do glicerol formado, sendo que os principais álcoois utilizados no processo são o etílico e metílico. De acordo com a escolha do álcool, em função de suas propriedades, haverá diferença no seu consumo, nas condições da reação e de separação. As principais vantagens e desvantagens na utilização do metanol e etanol são mostradas na Tabela 2 (SCHUCHARDT et al., 1998; KHALIL, 2006; LIMA, 2013).

**Tabela 2.** Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na produção de biodiesel (Fonte: Khalil, 2006)

Álcool	Vantagens	Desvantagens
<b>Metanol</b>	Menor custo	Não renovável
	Menor consumo	Maior risco à saúde
	Maior reatividade	Produto Importado
	Não higroscópico	Não biodegradável
<b>Etanol</b>	Maior oferta	Maior custo
	Renovável	Maior consumo
	Biodegradável	Menor reatividade
	Menor risco a saúde	Higroscópico

A transesterificação pode ser realizada por processos catalíticos ou não catalíticos, podendo diversos tipos de catalisadores serem utilizados na síntese. Quando há a formação de apenas uma fase com os reagentes eles são definidos como homogêneos (enzimas, ácidos e bases); e quando o catalisador está em uma fase separada à dos reagentes, estes são denominados de heterogêneos (zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, resinas trocadoras de íons, etc.) (FILHO, 2010; CORDEIRO et al., 2011; ABDALA, 2013).

Após a reação é necessário que seja realizada a purificação do produto e dos coprodutos, pois além do biodiesel há a formação de glicerina, álcool em excesso, água e outros. A glicerina pode ser separada em decantadores ou centrífugas devido a diferença de densidade e baixa solubilidade em ésteres, outra forma de separação é por meio da adição de água ao meio. Depois da separação da glicerina, o biodiesel é levado a outro reator para que sejam realizadas lavagens para redução do pH alcalino (quando utilizado catalisador básico), sais da reação e álcool não reagido. Em seguida, é elevada a temperatura do biodiesel para que permaneçam apenas traços de álcool, como é exigido pela regulamentação da Agência Nacional de Gás e Biocombustíveis (ANP).

### 3.3.2 Reação de transesterificação pelo método supercrítico

Existem outros métodos de transesterificação, ditos não convencionais, como a tecnologia com fluido supercrítico. A transesterificação supercrítica ocorre geralmente na ausência de catalisadores, em condições rigorosas de temperatura e pressão com a utilização de equipamentos sofisticados e com alto requerimento energético. Havendo a obtenção de um produto (biodiesel) em um tempo de reação mais curto, sem desperdício de água, com alto grau de pureza e maior tolerância a impurezas como água e ácidos graxos livres do que com as técnicas convencionais que utilizam catalisadores (KHALIL, 2006; TAN et al., 2010).

A reação de transesterificação, quando realizada em condição ambiente, favorece a formação de duas fases e a transferência de massa controla a cinética até que haja a formação de ésteres. No estado supercrítico, o álcool forma uma única fase com o óleo, devido à redução na sua constante dielétrica, fazendo com que a velocidade da reação seja acelerada, pois não há a interferência da transferência de massa entre a interface para limitar a velocidade da reação. Devido à elevação da temperatura e pressão há também a modificação de outras propriedades do álcool como a viscosidade, peso específico e polaridade (KRAMMER e VOGEL, 2000; KUSDIANA e SAKA, 2001; MAÇAIRA et al, 2011; SANTANA et al, 2012).

Glisic e Skala (2009) relataram em seu estudo que a produção de biodiesel por meio da técnica supercrítica tem um consumo energético similar ao método de produção que utiliza a catálise homogênea alcalina, apresentando uma diferença de aproximadamente 3%. No método supercrítico há um alto requerimento energético na fase de aquecimento, esta fase é compensada pela simplificação da etapa de purificação dos produtos gerados (glicerol e ésteres de ácidos graxos), pois não há catalisador na mistura fazendo com que estes possuam um alto grau de pureza na saída das colunas de destilação.

Nesta técnica, não há a necessidade de etapa posterior de retirada do catalisador e produtos de saponificação (KASTEREN e NISWORO, 2007). A Tabela 3 apresenta alguns trabalhos publicados nos últimos anos referentes à transesterificação pelo método supercrítico, com rendimentos em ésteres variando entre 56,2 e 98%, empregando temperatura em uma faixa de 280 a 350 °C, pressão de 110 a 350 bar e razão molar de álcool para óleo de 24:1 a 50:1.

**Tabela 3.** Trabalhos publicados referentes a transesterificação pelo método supercrítico

Óleo	Solvente	T (°C)	P (bar)	$\tau$ (min)	RM	R (%)	Referência
Soja	Metanol	280	143	10	24:1	98,0	Han et al. (2005)
Palmiste	Metanol	350	190	7	42:1	95,0	Bunyakiat et al. (2006)
Palma	Metanol	400	200	30	50:1	95,0	Rathore e Madras (2007)
Palma	Metanol	349	NI	30	33:1	79,2	Gui et al. (2009)
Nabo	Etanol	319	110	22	39:1	97,5	Valle et al. (2010)
Oleína de Palma	Metanol	350	350	20	40:1	95,0	Choi et al. (2011)
Rícino	Etanol	350	145	10	40:1	56,2	Rodríguez-Guerrero et al. (2013)
Colza	Etanol	350	120	20	42:1	91,9	Micic et al. (2014)
Microalga	Etanol	340	170	35	33:1	87,8	Nan et al. (2015)
Mamona	Metanol	300	210	90	43:1	96,5	Roman-Figueroa et al. (2016)

**T:** temperatura; **P:** pressão;  **$\tau$ :** tempo; **RM:** razão molar; **R:** rendimento em ésteres; **NI:** não informado

É reportado que a utilização de um cossolvente em conjunto às condições supercríticas pode reduzir com eficiência a temperatura, pressão, quantidade de álcool e aumentar o rendimento da reação (CAO et al., 2005; MAÇAIRA et al, 2011). Vários estudos (HAN et al, 2005; BERTOLDI et al, 2009; IMAHARA et al., 2009; MAEDA et al., 2011; LIM e LEE, 2013) relatam que o emprego de um cossolvente adequado, como por exemplo o dióxido de carbono, pode influenciar no aumento da miscibilidade da interface entre o álcool e óleo no processo da transesterificação.

### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 MATÉRIA-PRIMA

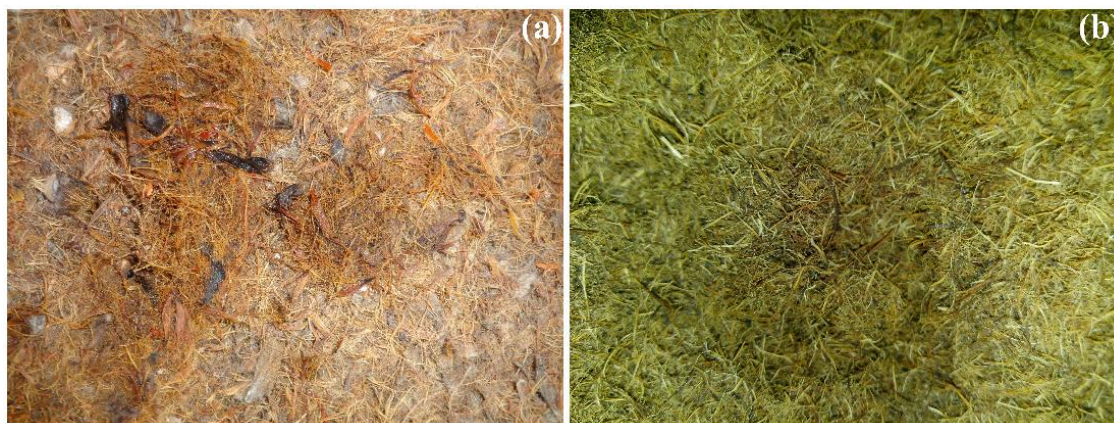
Para o estudo, foram utilizadas as fibras residuais da prensagem industrial da palma, mostradas na Figura 5 (a), fornecidas pela empresa Agropalma S. A. (Tailândia, PA, Brasil). Posteriormente, as fibras prensadas foram transportadas para o Laboratório de Extração (LABEX), localizado no prédio de Ciência, Tecnologia e Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Pará, em Belém.

#### 4.2 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS PENSADAS DE PALMA (FPP)

##### 4.2.1 Pré-tratamento das FPP (secagem, moagem e separação granulométrica)

A amostra foi seca em estufa de circulação de ar-forçado (modelo 170, Fabbe, Brasil) a 60 °C por 24 horas. Posteriormente, a amostra passou pelo processo de moagem, a qual foi realizada na empresa incubada *Amazon Dreams*, o equipamento utilizado foi um moinho de facas (modelo B-611, Maqtron, Brasil).

Após a moagem, foi realizada a separação granulométrica para obtenção de um material com granulometria mais homogênea. A separação foi realizada no laboratório de operações de separação FEA/UFPA em peneiras da série padrão Tyler com granulometria de 12, 20, 35, 42 e 60 mesh acopladas a um agitador de peneiras (Bertel, Brasil), com o reostato na posição 10 durante 10 minutos. A quantidade de massa em cada peneira foi pesada em uma balança semi-analítica (modelo AG 200, Gehaka, Brasil) e a massa retida foi acondicionada em sacos plásticos, submetidos a vácuo e armazenados sob refrigeração. A amostra após o pré-tratamento pode ser visualizada na Figura 5 (b).



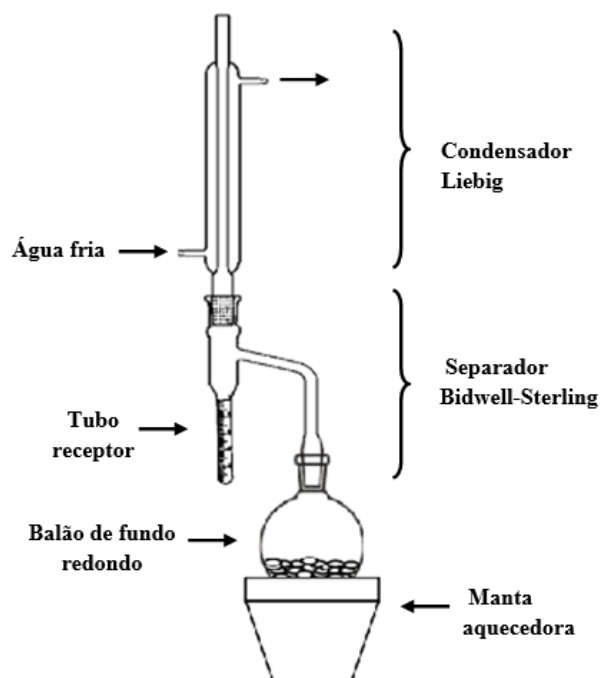
**Figura 5.** Fibras prensadas na sua forma original (a) e fibras prensadas após o pré-tratamento (b) (Fonte: Autor)

#### 4.2.2 Caracterização físico-química das FPP

As análises de caracterização físico-química das FPP foram realizadas em triplicata e foram calculados a média e o desvio padrão, utilizando as metodologias de:

##### 4.2.2.1 Umidade

A umidade do material foi determinada segundo o método de destilação do solvente imiscível proposto por Jacobs (1973), o qual é empregado quando outras substâncias poderão se volatilizar com o processo de aquecimento da água (PARK e ANTONIO, 2006). Na Figura 6 está representado o aparato empregado, o qual é constituído por um condensador, um tubo coletor graduado que recebe a água evaporada da amostra, uma manta de aquecimento e um balão volumétrico de fundo redondo de 250 mL. Para o ensaio, foram depositados 15 g de amostra e 80 mL de xilol (Dinâmica, P.A, Brasil) no balão o qual foi conectado ao coletor graduado e este ao condensador. Em seguida o balão foi colocado na manta aquecedora (modelo Q321A29, Quimis, Brasil) a qual foi ligada para o início do refluxo até o esgotamento da água da amostra, por quatro horas.



**Figura 6.** Esquema do aparato empregado na determinação de umidade em matérias-primas contendo substâncias voláteis (adaptado de Jacobs, 1973).

A umidade foi calculada utilizando a equação 1.

$$U = \left( \frac{V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}}{m_{amostra}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

U: umidade;

$V_{H_2O}$ : Volume de água extraída da amostra em  $cm^3$ ;

$\rho_{H_2O}$ : densidade da água em  $g/cm^3$ ;

$m_{amostra}$ : massa da amostra em g.

#### 4.2.2.2 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado por meio da metodologia nº 940.26 da AOAC (2016).



### **4.2.2.3 Teor de lipídeos**

O teor de lipídeos foi realizado por meio da metodologia Ba 3-38 da AOCS (2013).

### **4.2.2.4 Proteínas totais**

A análise de proteínas totais foi realizada por micro-Kjeldahl baseada na metodologia n° 942.05 da AOAC (2016).

### **4.2.2.5 Fibra bruta**

A análise foi conduzida pelo método de Van Soest (1963).

## **4.2.3 Determinação da densidade real, cálculo da densidade aparente e porosidade do leite**

A densidade real das partículas ( $\rho_r$ ) foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) utilizando a técnica da picnometria de gás hélio com um picnômetro automático (modelo, Ultrapyc 1200e, Quantachrome, EUA). A análise foi realizada em triplicata e foram calculados a média e desvio padrão.

A densidade aparente foi calculada pela razão entre a massa de amostra pelo volume de amostra no vaso extrator, conforme mostra a Equação 2.

$$\rho_a = \frac{m_a}{v_1} \quad (2)$$

Onde:

$\rho_a$ : densidade aparente;

$m_a$ : massa de amostra em gramas antes da extração;

$v_l$ : volume de amostra no leito.

A porosidade do leito foi calculada de acordo com a Equação 3, a qual utiliza relação entre a densidade real e a densidade aparente, previamente determinadas.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (3)$$

Onde:

$\varepsilon$ : porosidade do leito;

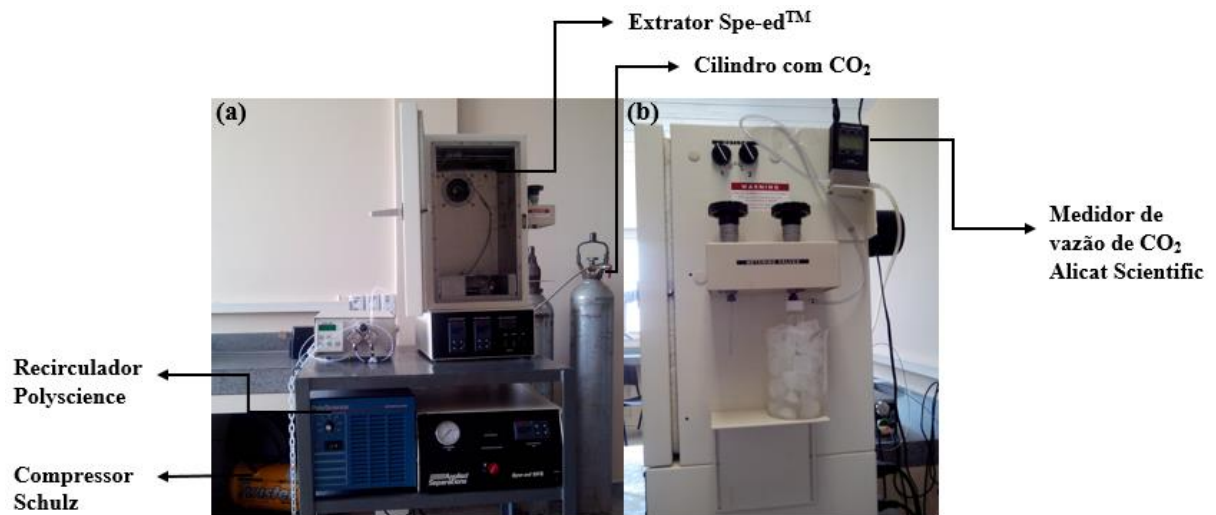
$\rho_a$ : densidade aparente;

$\rho_r$ : densidade real.

### 4.3 EXTRAÇÃO SUPERCRTICA

#### 4.3.1 Unidade de extração

A obtenção dos extratos oleosos das FPP foi realizada com CO<sub>2</sub> no estado supercrítico no extrator Spe-ed<sup>TM</sup> SFE (modelo 7071, Applied Separations, EUA), o qual estava acoplado a uma bomba de líquido, um compressor de ar (modelo CSA, Schulz S/A, Brasil), um cilindro com CO<sub>2</sub> com (99,9% de pureza, White Martins, Brasil), um recirculador (modelo F08400796, Polyscience, EUA) e um medidor de vazão na saída do sistema (modelo M 5SLPM, Alicat Scientific, EUA). A unidade de extração supercrítica é mostrada na Figura 7.



**Figura 7.** Unidade de extração supercrítica do laboratório de extração - LABEX/UFPA, (a) visão frontal, (b) visão lateral (**Fonte:** Autor)

#### 4.3.2 Determinação das isotermas de rendimento global

Após o pré-tratamento da matéria-prima, foram realizadas as extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico em triplicata para obtenção dos extratos oleosos. Nesta etapa, foram obtidas as isotermas de rendimento global, empregando a combinação da variação de temperatura e pressão para estabelecer as melhores condições operacionais, otimizando o rendimento global de extração. A densidade do CO<sub>2</sub> foi calculada por meio do *software* TermoDi, desenvolvido pelo laboratório de Separações Física (LASEFI) da Universidade de Campinas (Brasil), que utiliza a equação de estado cúbica de Peng-Robinson (1976). Os valores destes dois parâmetros podem ser visualizados na Tabela 4 e foram estabelecidos segundo dados da literatura (FRANÇA e MEIRELES, 2000; MARKOM et al., 2001; NORULAINI et al., 2008).

**Tabela 4.** Condições operacionais das isotermas de extração

Condição	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
1		150
2	40	300
3		450
4		150
5	60	300
6		450

O cálculo do rendimento global em base seca foi realizado relacionando a massa total de extrato oleoso obtido e a massa de alimentação de matéria-prima (em base seca), de acordo com a Equação 4.

$$X_{0_{b.s}} = \left( \frac{m_{eo}}{m_{amostra} \times \left(1 - \frac{U_a}{100}\right)} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

$X_{0_{b.s}}$ : rendimento global percentual de extrato oleoso em base seca (%);

$m_{eo}$ : massa de extrato oleoso em gramas (g);

$m_{amostra}$ : massa da amostra (alimentação) em gramas (g);

$U_a$ : umidade percentual da amostra (%).

Após as extrações, as isotermas de rendimento global foram plotadas em gráficos para observação do comportamento das extrações nas diferentes condições. Foram calculados a média e o desvio padrão e foi realizada a comparação do rendimento global obtido em cada condição pelo teste de Tukey a 5% de significância, utilizando o *software* Statistica 8.0 (STATSOFT, 2008).

### 4.3.3 Procedimento operacional

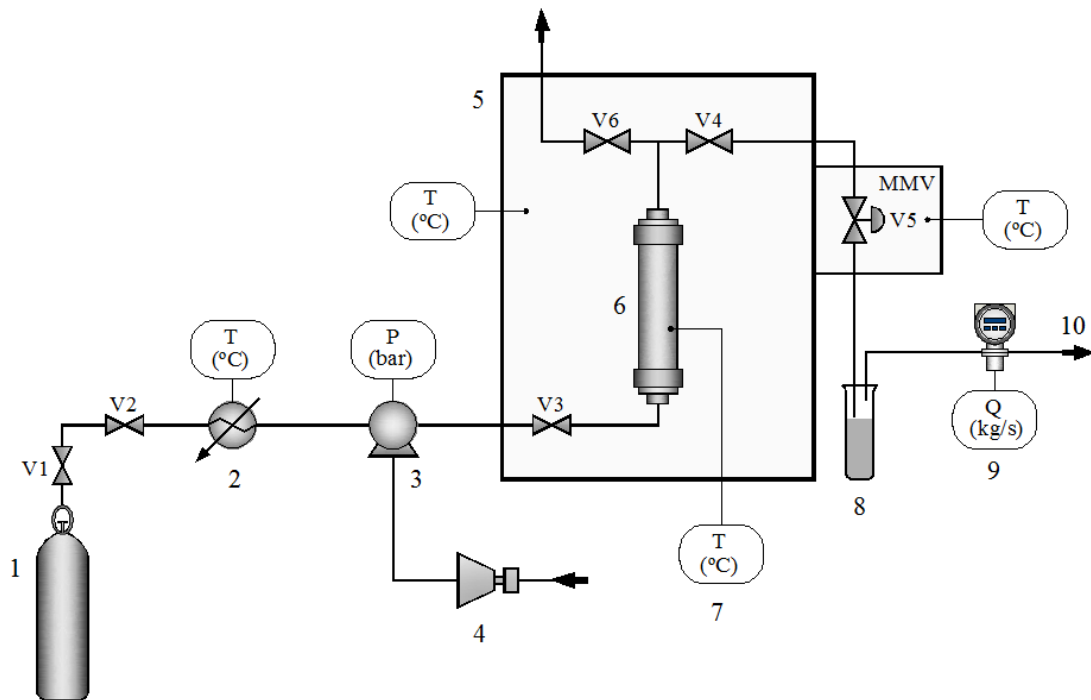
Os ensaios de extração supercrítica foram conduzidos em um vaso extrator em aço inoxidável com volume interno de 50 mL e dimensões de 32,5 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro. A montagem do vaso foi realizada com uma das extremidades previamente fechada, em seguida foram adicionadas esferas de vidro e uma porção de algodão para evitar que houvesse migração de partículas da amostra para os dutos capilares do equipamento; aos poucos foi acrescentada a amostra (13,0240 g) empacotando-a com o auxílio de um bastão cilíndrico de aço inoxidável, por fim foi adicionada mais uma porção de algodão e, para evitar a formação de caminhos preferenciais, o volume do vaso foi completado com esferas de vidro; a outra extremidade foi então fechada. Após o preparo do vaso extrator, este foi acoplado ao conjunto experimental (Figura 8).



**Figura 8.** Interior do forno da unidade de extração com o vaso extrator conectado aos dutos capilares (Fonte: Autor).

O processo de extração supercrítica foi iniciado quando o CO<sub>2</sub> saiu do cilindro na fase gasosa, passando no banho de refrigeração a -5 °C, para que o solvente alcançasse a bomba na fase líquida onde foi comprimido até a pressão de operação no estado supercrítico e foi conduzido até o vaso extrator (VE) empacotado com a matriz vegetal, o qual estava acoplado em um forno com temperatura controlada. O solvente solubilizou os compostos de interesse da matriz e ao alcançar a válvula de expansão (V5 - válvula micrométrica), teve sua pressão reduzida até a pressão ambiente, voltando ao estado gasoso. Os compostos extraídos pelo solvente no estado supercrítico precipitaram no frasco coletor e o solvente, na fase gasosa, passando por um medidor de vazão para o controle e registro da vazão do solvente que, então, foi liberado para o ambiente.

O procedimento operacional utilizado no trabalho para a extração por fluido supercrítico pode ser visualizado na Figura 9.



**Figura 9.** Fluxograma de extração supercrítica da unidade experimental Spe-ed SFE. 1. Tanque de CO<sub>2</sub>; 2. Banho de refrigeração; 3. Bomba; 4. Compressor; 5. Forno; 6. Vaso de extração; 7. Monitor; 8. Frasco coletor; 9. Medidor de vazão; 10. Saída de CO<sub>2</sub>; V1 – V6 Válvulas de controle de fluxo.

O procedimento operacional para a obtenção do extrato oleoso residual das FPP foi o seguinte:

1. Primeiramente foi ligado o banho de refrigeração e foi aguardado até que o mesmo atingisse a temperatura de -5 °C. Em seguida, foi acoplado o vaso extrator ao forno, empacotado com a amostra. O extrator foi ligado e verificou-se se as válvulas de entrada (V1, V2 e V3), saída (V4), ventilação e a válvula de expansão (V5 - válvula micrométrica) estavam fechadas. Foi ligado o compressor para que a bomba de pressurização do CO<sub>2</sub> fosse acionada;
2. As válvulas do cilindro de CO<sub>2</sub> (V1) e de segurança (V2) foram então abertas, e o sistema foi pressurizado com a pressão do cilindro de CO<sub>2</sub> com a abertura da válvula de entrada (V3). Foi verificado se havia possíveis vazamentos de CO<sub>2</sub> nos pontos de conexão entre o vaso e os dutos do equipamento para que se pudesse programar o equipamento nas condições operacionais estabelecidas. A válvula de expansão (V5) foi programada a uma temperatura em que não houvesse obstrução no duto de saída com material congelado devido ao efeito Joule-Thompson (ou expansão isentálpica),

- garantindo que o solvente saísse do sistema na fase gasosa e os solutos ficassem retidos no frasco coletor na fase líquida. Para o material em estudo foi utilizada a temperatura de 105 °C devido a sua alta concentração em ácidos graxos saturados;
3. Posteriormente, iniciou-se a compressão do sistema por meio da rotação manual da válvula de pressão do ar até que fosse atingido o valor de pressão estabelecida, foi verificado novamente se havia vazamentos;
  4. Foram aguardados 30 minutos, referentes ao período estático, responsável pela estabilização do sistema;
  5. O frasco coletor foi identificado, pesado e imerso em um banho de gelo, para que os compostos voláteis presentes no extrato fossem capturados. O frasco foi acoplado ao duto de saída da mistura solvente+extrato (V4 e V5) e ao medidor de vazão do CO<sub>2</sub>;
  6. Após o período estático, as válvulas de saída V4 e V5 foram lentamente abertas para que se pudesse dar início ao período dinâmico, com 180 minutos de duração. A vazão do solvente foi mantida constante em  $\pm 2,7$  L/min;
  7. Após o período de extração foi cessado o fornecimento de CO<sub>2</sub> (V1 e V2) e foi realizada a despressurização do sistema, rotacionando lentamente no sentido anti-horário a válvula de pressão até o seu limite, simultaneamente as válvulas V4 e V5 foram manuseadas para que fosse mantida a vazão adequada de CO<sub>2</sub>;
  8. Após a completa despressurização o frasco coletor foi desacoplado do sistema e o mesmo teve sua massa verificada para determinação do seu rendimento global, o frasco foi mantido sob refrigeração e livre da incidência da luz;
  9. A limpeza do equipamento ocorreu com a utilização dos materiais adequados como álcool etílico P.A. 99,5%, a seringa que acompanha o equipamento para limpeza dos capilares na linha de extração, assim como detergente neutro e esponja para limpeza do vaso de extração, observando os cuidados de preservação do equipamento.

### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO OLEOSO

#### 4.4.1 Determinação do teor de ácidos graxos

A composição de ácidos graxos dos extratos oleosos das FPP em diferentes condições de extrações foi determinada no laboratório de Medidas Físicas FEA/UFPA com base na metodologia proposta por Rodrigues et al. (2010). A análise ocorreu em cromatógrafo gasoso (modelo CP3380, Varian, EUA) associado a uma coluna capilar CPSil 88 de 60 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25  $\mu\text{m}$  da Varian Inc., acoplado a um detector de ionização de chama (DIC). A operação foi realizada com gás hélio, como fase móvel, a uma vazão volumétrica de 1  $\text{cm}^3/\text{min}$  com temperatura do injetor a 250  $^{\circ}\text{C}$  e volume de amostra de 1  $\mu\text{L}$ . A temperatura da coluna foi programada para 80  $^{\circ}\text{C}$  em 4 min. De maneira subsequente, a temperatura foi elevada até atingir 205  $^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Os picos foram identificados e posteriormente quantificados a partir do tempo de retenção, com base na amostra padrão de ácidos graxos (Nu-check-prep Inc, EUA). Os cálculos para a quantificação das áreas dos picos foram realizados com auxílio do *software* Varian Star 3.4.1 e os resultados determinados em g de ácido graxo/ 100g extrato oleoso. Os experimentos foram realizados em duplicata. Foram calculados a média e o desvio padrão dos valores de ácidos graxos saturados em cada condição e estes foram comparados pelo teste de Tukey a 5% de significância, utilizando o *software* Statistica 8.0 (STATSOFT, 2008).

#### 4.4.2 Carotenoides totais

Os carotenoides totais foram determinados segundo a metodologia descrita por França e Meireles (2000). Realizando a diluição da amostra em éter de petróleo (Dinâmica, PA-ACS, Brasil) e a leitura da absorbância a 450 nm em um espectrofotômetro (modelo Genesys 10S uv-vis scanning, Thermo Scientific, EUA). Foram calculados a média e o desvio padrão e foi realizada a comparação do teor obtido em cada condição pelo teste de Tukey a 5% de significância, utilizando o *software* Statistica 8.0 (STATSOFT, 2008).



### **4.4.3 Caracterização físico-química**

O extrato oleoso obtido na melhor condição em termos de rendimento global foi analisado físico-quimicamente, em triplicata, por meio das seguintes metodologias:

#### ***4.4.3.1 Índice de acidez***

O índice de acidez foi determinado segundo o método oficial da AOCS Cd 3d-63 (2013).

#### ***4.4.3.2 Índice de saponificação***

O índice de saponificação foi determinado segundo o método oficial AOCS Cd 3a-94 (2013).

#### ***4.4.3.3 Índice de peróxido***

O índice de peróxido foi determinado segundo metodologia oficial da AOCS Cc 8-53 (2013).

#### ***4.4.3.4 Índice de refração***

O índice de refração foi realizado por meio de refratômetro com leitura à temperatura ambiente (40 °C), segundo metodologia oficial da AOCS Cc 7-25 (2013).

#### ***4.4.3.5 Densidade***

Foi determinada segundo a metodologia ASTM D4052 (2006).

### 4.5 TRANSESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

A reação de transesterificação supercrítica foi conduzida a partir do extrato oleoso das FPP, obtido na condição de 40 °C / 300 bar, etanol e CO<sub>2</sub>. Devido ao aparato experimental ter sido montado com características específicas este passou por um processo prévio de validação. O Anexo I apresenta o artigo intitulado “*Validation of a High Pressure Semi-Batch Reactor: Transesterification of Soybean Oil Using Methanol*”, submetido a revista “*Food Science and Technology*”, este descreve a reação de transesterificação conduzida com óleo de soja e metanol em condições supercríticas, além das características, montagem, operação, manutenção e outros aspectos do equipamento.

#### 4.5.1 Descrição do equipamento

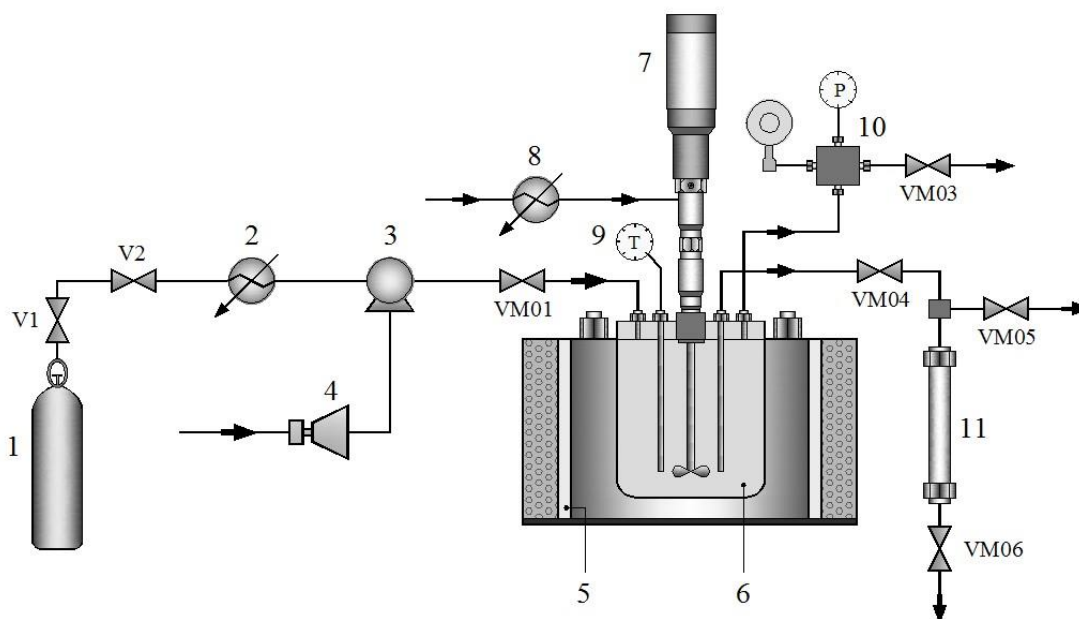
A transesterificação do extrato oleoso das FPP com etanol (Isofar, PA-ACS Ref. 0203, Brasil) e CO<sub>2</sub> (pureza 99,9%, White Martins, Brasil) foi realizada em uma autoclave de aço inoxidável (modelo 2777 1000, Top Industrie, França) com volume interno de 0,095 L (0,128 x 0,152 m) com capacidade de operação máxima de pressão e temperatura de 300 bar e 350 °C, respectivamente. À autoclave estavam acoplados: colar de aquecimento (modelo 2777 1021, Top Industrie, França), agitador magnético (modelo 616 0100, Top Industrie, França), banho de refrigeração (modelo Q214U2, Quimis, Brasil), termopar (modelo TKA 15 x 20 HMP, Erciat, França), cabeçote de segurança (modelo 728 0350, Top Industrie, França), disco de ruptura (modelo 728 0400, Sitec, Suíça), transdutor de pressão (modelo PA-23SY, Keller, Suíça), painel de controle (modelo TS1070, Monitouch Technoshot, Holanda), bomba de líquido, compressor de ar (modelo CSA, Schulz S/A, Brasil), cilindro com CO<sub>2</sub> com (99,9% de pureza, White Martins, Brasil) e recirculador (modelo F08400796, Polyscience, EUA). A Figura 10 apresenta a unidade de reação em condições supercríticas.



**Figura 10.** Aparato experimental da reação de transesterificação do extrato oleoso das FPP com etanol e CO<sub>2</sub> em condições supercríticas (**Fonte:** Autor)

#### 4.5.2 Procedimento experimental

O procedimento operacional para a transesterificação do extrato oleoso das FPP com etanol+CO<sub>2</sub> é mostrado no fluxograma presente na Figura 11. O procedimento foi iniciado introduzindo na autoclave a mistura de óleo e álcool, em seguida a mesma foi fechada com o auxílio de um torquímetro e foi verificado se todas as válvulas estavam fechadas para que não houvesse passagem de CO<sub>2</sub> para o sistema e saída de material da autoclave. A partir do painel de controle foi realizado o ajuste da velocidade de agitação e da temperatura de trabalho. Posteriormente, o CO<sub>2</sub> deixou o tanque na fase gasosa, passando pelo banho de refrigeração a -5 °C, para que alcançasse a bomba na fase líquida onde foi comprimido e conduzido até a autoclave que continha a mistura óleo+álcool. Nesta fase inicial, na qual a temperatura de trabalho ainda não havia sido atingida, a autoclave foi pressurizada a 10 bar para que o efeito da pressão autógena não elevasse a pressão a um valor superior ao que se desejava trabalhar, após a temperatura desejada (150, 250 ou 350 °C) com gradiente de 5 °C/min, ser atingida foi realizado o ajuste da pressão a 200 bar.



**Figura 11.** Fluxograma utilizado na transesterificação com etanol e CO<sub>2</sub> supercríticos. 1. Tanque de CO<sub>2</sub>; 2. Banho de refrigeração; 3. Bomba; 4. Compressor; 5. Colar de aquecimento; 6. Autoclave, 7. Agitador magnético; 8. Banho de refrigeração; 9. Termopar; 10. Cabeçote de segurança e disco de ruptura; 11. Coletor de amostra; V1-V2 / VM01-VM06 Válvulas de controle de fluxo.

#### 4.5.3 Transesterificação com etanol e CO<sub>2</sub> em condições supercríticas

Devido ao maior rendimento, foi utilizado o extrato oleoso obtido na condição de 40°C e 300 bar para realização da reação de transesterificação. A reação foi realizada com etanol e CO<sub>2</sub>, em duplicata, à pressão de 200 bar, temperaturas de 150, 250 e 350 °C, razões molares de 20:1 e 40:1 (álcool:óleo), em 60 minutos de reação sob agitação de 600 rpm (Tabela 5). Foram recolhidas alíquotas de aproximadamente 4 mL nos tempos de 10, 20, 30, 40 e 60 minutos. Os valores dos parâmetros foram estabelecidos segundo dados da literatura (BUNYAKIAT et al., 2006; RATHORE e MADRAS, 2007; GUI et al., 2009; CHOI et al., 2011). Após a obtenção do produto foi realizada a remoção da glicerina e da água formadas com o auxílio de uma centrífuga (Multifuge X1R-N/S 41464410, ThermoElectron Led GMBH, EUA) a 10.000 rpm durante 15 minutos.

**Tabela 5.** Condições operacionais da transesterificação supercrítica com etanol e CO<sub>2</sub>

Condição	Pressão (bar)	Agitação (rpm)	Tempo (min)	Razão Álcool:Óleo	Temperatura (°C)
1	200	600	60		150
2	200	600	60	20:1	250
3	200	600	60		350
4	200	600	60		150
5	200	600	60	40:1	250
6	200	600	60		350

#### 4.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES POR CROMATOGRAFIA GASOSA

A análise de ésteres alquílicos foi realizada em duplicata de acordo com o descrito na literatura por Xavier et al. (2011). Empregou-se um cromatógrafo de fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas (modelo GC-MS-QP2010, Shimadzu, Japão), equipado com um autoinjeter (modelo AOC-20i, Shimadzu, Japão), coluna capilar de sílica de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 µm (modelo Rtx-5MS, Restek, EUA). O gás de arraste foi o hélio (1,2 mL/min a 100 °C), a temperatura da coluna variou de 100 a 280 °C com gradiente de 4 °C/min, o injetor foi programado a temperatura de 100 a 280 °C com gradiente de 5 °C/min e injeção do tipo sem divisão com 0,1 µL de solução transesterificada. Foi utilizado um filtro de quadrupolo com escaneamento de 39 a 550 Dalton por segundo. A ionização foi realizada pela técnica de impacto de elétrons com energia de 70 eV. Cada composto químico foi identificado pela comparação de sua massa espectral com a relatada na literatura (ADAMS, 2007) e na base de dados do NIST (STEIN, 2011).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FPP

A matéria-prima apresentou densidade real de  $1630 \pm 10 \text{ kg/m}^3$ , densidade aparente de  $2380 \text{ kg/m}^3$  e a porosidade do leito foi de 0,8540. Foram utilizadas as fibras com tamanho de partícula superior a  $4,24 \times 10^{-4} \text{ m}$ .

A Tabela 6 mostra os resultados das análises de caracterização das FPP comparados a dados da literatura; a caracterização provê importantes informações sobre a qualidade da matéria-prima para a transesterificação.

**Tabela 6.** Valor da caracterização das FPP comparado a dados da literatura

Propriedade	Valor*	1	2	3
Umidade (%)	$6,37 \pm 0,21$	$10,01 \pm 0,20$	$3,50 \pm 0,10$	5,00
Teor de cinzas (%)	$4,53 \pm 0,03$	$5,70 \pm 0,03$	$3,10 \pm 0,10$	5,23
Teor de lipídeos (%)	$13,90 \pm 1,04$	5,00		7,50
Proteínas totais	$5,68 \pm 0,63$	$5,10 \pm 0,20$	$6,30 \pm 0,10$	7,21
Fibra bruta	$38,31 \pm 1,34$	31,60		

\*Média  $\pm$  desvio padrão.

1- (PRADO et al., 2014); 2- (CARDENAS-TORO et al., 2014); 3- (FRANÇA e MEIRELES, 1997).

O valor de umidade determinado neste estudo (6,37%) foi semelhante ao obtido por França e Meireles (1997), menor que o obtido por Prado et al. (2014) e superior ao de Cardenas-Toro et al. (2014). Estes diferentes resultados podem estar relacionados a fatores como: condições climáticas, armazenamento pós-processamento e condições de transporte. A análise de umidade tem grande relevância com relação a informações sobre a estabilidade e conservação da amostra, visto que uma amostra com alto conteúdo de umidade poderia favorecer a ação das enzimas lipases, as quais hidrolisam os triacilgliceróis, conduzindo à formação de ácidos graxos livres e consequente redução de qualidade do óleo (WILHELM et al., 2014).

A análise de cinzas totais apresentou resultado (4,53%) próximo aos de Cardenas-Toro et al. (2014), França e Meireles (1997) e Prado et al. (2014), que obtiveram 5,7, 3,1 e 5,23%, respectivamente. Este parâmetro é importante do ponto de vista nutricional e de segurança contra adulterações como a inserção de materiais não inerentes à amostra (CECCHI, 2003; PRADO et al., 2014).

O conteúdo de lipídeos (13,90%) foi superior ao indicado na literatura por França e Meireles (1997) e Prado et al. (2014), que obtiveram 5,0 e 7,5%, respectivamente. Segundo Abdulkarim et al. (2005), a variação no rendimento de extrato etéreo pode ocorrer devido diferenças de clima no cultivo, variedade da planta, maturação, tempo de colheita e método de extração empregado. Ademais, o lote ao qual a amostra pertencia pode não ter tido um processamento industrial de extração muito eficiente, permanecendo uma concentração ainda significativa de óleo na amostra.

O valor de proteína (5,68%) foi superior ao de Cardenas-Toro et al. (2014) que obtiveram 5,10% e inferior aos valores de França e Meireles (1997) e Prado et al. (2014), que obtiveram 6,30 e 7,21%, respectivamente. O teor de proteína em oleaginosas pode variar com o genótipo e as condições ambientais, sendo dependente da eficiência da extração do óleo (SOUZA et al., 2009). O valor da análise de fibra bruta mostrou que este é o componente majoritário, apresentando valor (38,31%) ligeiramente superior ao de 31,60% encontrado por Prado et al. (2014).

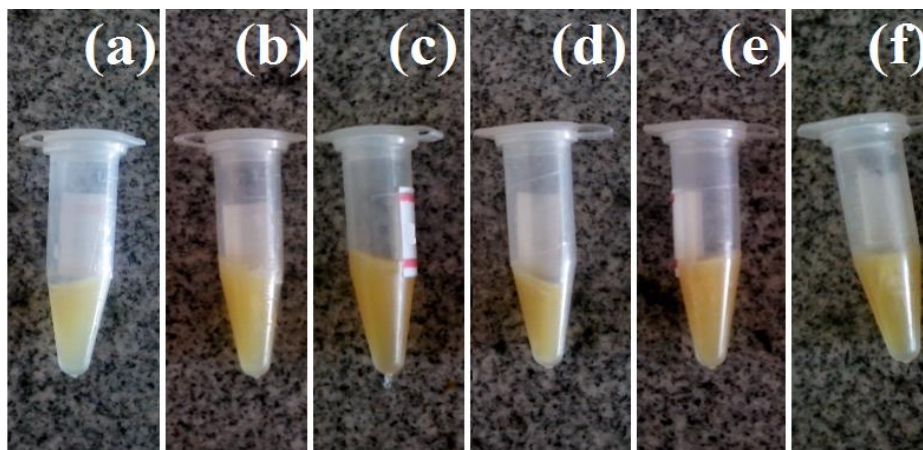
## 5.2 ISOTERMAS DE RENDIMENTO GLOBAL

A Tabela 7 apresenta os valores da densidade do CO<sub>2</sub> e o rendimento global do extrato oleoso em base seca nas diferentes condições de extração. A Figura 12 apresenta as amostras obtidas em cada condição de extração.

**Tabela 7.** Densidade do CO<sub>2</sub> e rendimento global do extrato oleoso das FPP

Condição	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )*	Rendimento global b.s. (%)*
1		150	781,32	5,22 ± 0,13 <sup>c</sup>
2	40	300	910,47	6,06 ± 0,10 <sup>a</sup>
3		450	975,14	6,09 ± 0,00 <sup>a</sup>
4		150	605,60	3,89 ± 0,10 <sup>b</sup>
5	60	300	830,33	5,92 ± 0,23 <sup>a</sup>
6		450	913,75	6,09 ± 0,01 <sup>a</sup>

\*Média ± desvio padrão. Letras diferentes indicam diferença significativa entre os valores (p < 0,05) pelo teste de Tukey.

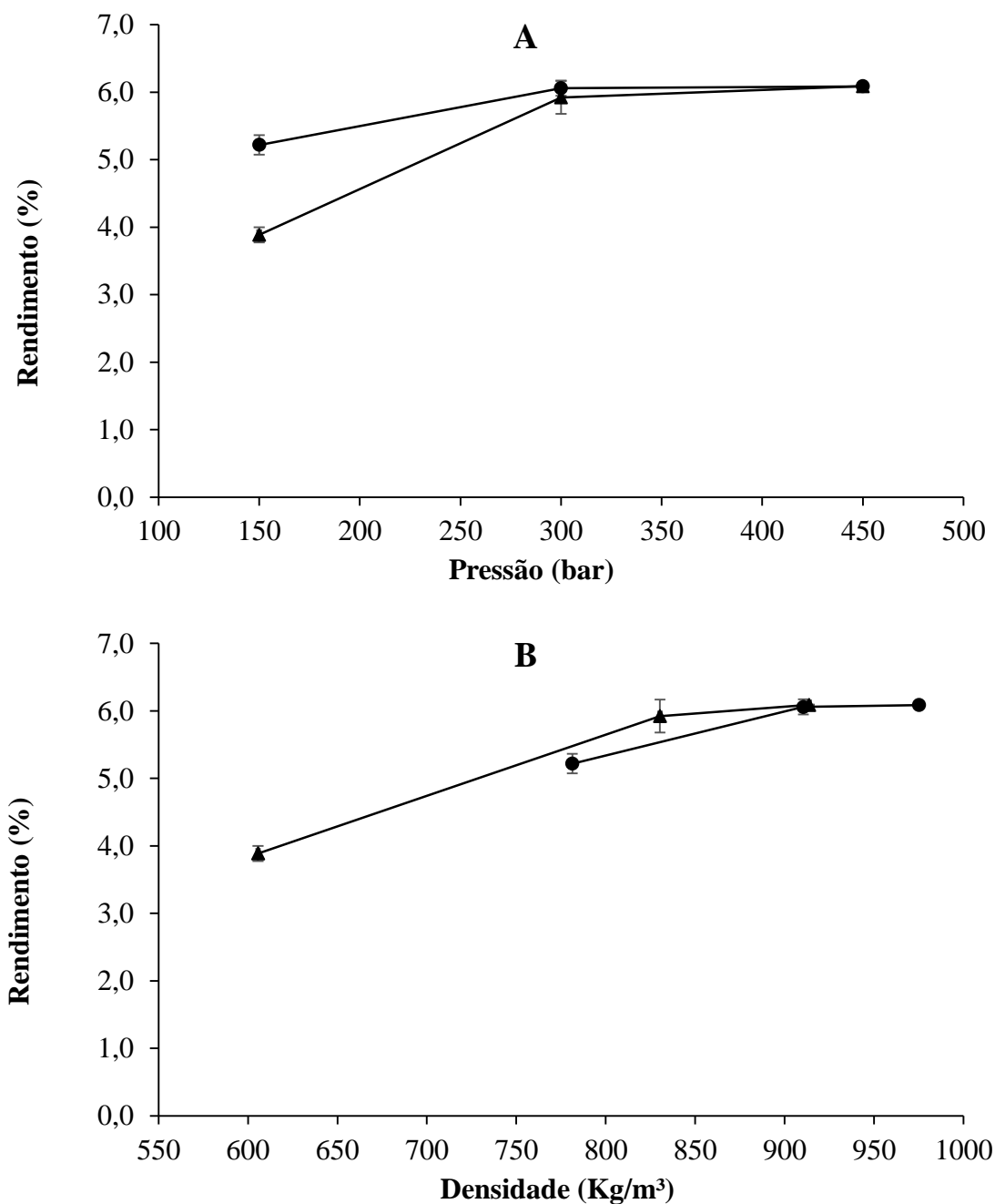


**Figura 12.** Amostras do extrato oleoso obtidos em diferentes condições. Condição de extração: **a** – 40 °C/150 bar, **b**- 40 °C/300 bar, **c** - 40 °C/450 bar, **d** – 60 °C/150 bar, **e**- 60 °C/300 bar, **f** - 60 °C/450 bar (**Fonte:** Autor)

A Figura 13 apresenta as isotermas de rendimento global em base seca (b.s.) obtidas nas temperaturas de 40 e 60 °C e pressões de 150, 300 e 450 bar. A Figura 13.a mostra o efeito do aumento da pressão no rendimento global nas distintas temperaturas. Inicialmente, é possível verificar que na condição 60 °C/150 bar há um menor rendimento de extração, entretanto, com o aumento da pressão para 300 bar o rendimento aumenta tornando-se praticamente constante com o avanço para 450 bar. As condições 40 °C/150 bar e 60 °C/150 bar foram as que apresentaram menores rendimentos globais (5,22 e 3,89%, respectivamente), sendo as únicas condições que apresentaram diferença estatística significativa em relação às demais.

O rendimento global máximo foi obtido na pressão de 450 bar, em ambas as temperaturas,  $6,09 \pm 0,00\%$  a 40 °C e  $6,09 \pm 0,01\%$  a 60 °C, esta semelhança pode ter relação com a densidade do solvente, no entanto, é relatado que a pressão de vapor do soluto em algumas condições operacionais de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico possuem algumas transições de fase líquido-vapor surgindo um ponto de inflexão também conhecido como condensação retrograda o que influencia diretamente no rendimento global de óleo e na composição química (CARVALHO Jr et al., 2005; SANTOS et al., 2013a; BOTELHO et al., 2014; CARDENAS-TORO et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2016).





**Figura 13.** Isotermas de rendimento global das FPP (*Elaeis guineensis* Jacq.), (●) 40°C e (▲) 60°C. **A-** Rendimento em função da pressão, **B-** Rendimento em função da densidade.

Lau et al. (2008) e Yunos et al. (2015) afirmaram que as FPP podem conter um teor médio de até 7% (b.s.) de óleo residual em sua composição após a obtenção do óleo de palma cru. França e Meireles (2000) e Cardenas-Toro et al. (2014) trabalharam com o mesmo tipo de matéria-prima e obtiveram rendimento global de 5,29 e 2,60%, respectivamente.

Meireles (2006) afirmou que a decisão sobre a escolha da condição ideal de extração deve ser pautada no balanço energético, devendo ser considerados os custos de refrigeração (operação a 40 °C ou 60 °C) e pressurização (300 ou 450 bar) para verificar se o aumento no rendimento de extração justifica a utilização de temperatura e pressão mais elevadas. Logo, do ponto de vista do rendimento global e balanço energético, tem-se que a melhor condição de extração é a condição 40 °C/300 bar, visto que não há diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) quando comparado ao rendimento na pressão de 450 bar em ambas as temperaturas.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO OLEOSO

#### 5.3.1 Teor de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos dos extratos das FPP obtidos com dióxido de carbono no estado supercrítico em diferentes condições de pressão e temperatura está apresentado na Tabela 8. O desvio padrão para todos os ácidos graxos foi inferior a 1,8%. O conteúdo de extrato oleoso nas FPP variou de 3,89 a 6,09%.

Foram identificados 15 ácidos graxos nos extratos, com mais de 80% da composição constituída de ácido graxo saturado (SFA). Os cromatogramas são apresentados no Anexo II. O ácido láurico (C12:0) foi o principal SFA em todas as condições de extração, seguido pelo ácido palmítico (C16:0). Em relação aos ácidos graxos poliinsaturados (PUFA), o ácido oléico (C18:1) foi o que apresentou maior concentração seguido pelo ácido linoléico (C18:2). A análise indicou que há uma alta razão de ácidos graxos saturados/insaturados (S/I) e o teor de ácidos graxos monoinsaturados (MUFA) é maior que o de PUFA.

Foi observada a presença de ácido caprílico (C8:0) em todas as condições de extração. Na condição 60 °C/300 bar, obteve-se a maior concentração do ácido caprílico, enquanto que a menor concentração foi obtida em 60 °C/150 bar. O ácido cáprico (C10:0) foi encontrado em maior concentração na condição 40 °C/150 bar e em menor na condição de 40 °C/300 bar. Traços do ácido tridecanóico (C13:0) foram obtidos nas condições 40 °C/150 bar, 40 °C/450 bar, 60 °C/300 bar e 60 °C/450 bar; bem como para o ácido mirístico (C14:0) nas condições 60 °C/300 bar e 60 °C/150 bar. Em todas as condições experimentais foi observado o mesmo comportamento para o ácido pentadecílico (C15:0), ácido palmitoléico (C16:1), ácido

margárico (C17:0), ácido linolênico (C18:3), ácido araquídico (C20:0) e ácido beênico (C22:0). A partir dos resultados obtidos, a condição 40 °C/300 bar foi selecionada como a melhor condição de extração, pois apresentou teor de ácidos graxos semelhante às demais condições além de ter apresentado significativo rendimento global de extração (6,06%).

**Tabela 8.** Perfil de ácidos graxos do extrato oleoso das FPP nas diferentes condições de extração supercrítica

Ácido graxo	Concentração de ácidos graxos (g ácido graxo/100g de óleo) ou %					
	40 °C		40 °C		60 °C	
	150 bar	300 bar	450 bar	150 bar	300 bar	450 bar
<b>C8:0</b>	2,88	0,09	2,62	0,05	2,90	2,58
<b>C10:0</b>	3,20	0,07	2,68	0,08	2,80	2,66
<b>C12:0</b>	41,24	47,21	36,57	58,52	36,62	35,96
<b>C13:0</b>	0,15	12,77	0,04	15,69	0,04	0,04
<b>C14:0</b>	12,08	0,04	12,10	0,03	11,67	11,74
<b>C15:0</b>	0,04		0,05		0,05	0,05
<b>C16:0</b>	21,44	21,34	24,54	14,24	24,51	25,10
<b>C16:1</b>	0,02	0,06	0,03	0,04	0,02	0,03
<b>C17:0</b>	0,07	0,04	0,08		0,08	0,08
<b>C18:0</b>	2,92	2,87	3,58	1,91	3,53	3,69
<b>C18:1</b>	14,62	14,43	16,27	9,30	16,42	16,63
<b>C18:2</b>	0,98	0,98	1,04	0,07	1,01	1,04
<b>C18:3</b>	0,20		0,25		0,22	0,26
<b>C20:0</b>	0,05		0,07		0,04	0,07
<b>C22:0</b>	0,09	0,10	0,10	0,08	0,10	0,11
<b>Percentual total</b>						
<b>SFA*</b>	84,17 <sup>b</sup>	84,53 <sup>b</sup>	82,41 <sup>c</sup>	90,59 <sup>a</sup>	82,34 <sup>c</sup>	82,06 <sup>c</sup>
<b>MUFA</b>	14,85	14,49	16,55	9,34	16,65	16,91
<b>PUFA</b>	0,98	0,98	1,04	0,07	1,01	1,04
<b>S/I</b>	5,32	5,46	4,69	9,63	4,66	4,57

C8:0 (ácido caprílico); C10:0 (ácido cáprico); C12:0 (ácido láurico); C13:0 (ácido tridecanóico); C14:0 (ácido mirístico); C15:0 (ácido pentadecílico); C16:0 (ácido palmítico); C16:1 (ácido palmitoléico); C17:0 (ácido margárico); C18:0 (ácido esteárico); C18:1 (ácido oléico); C18:2 (ácido linoléico); C18:3 (ácido linolênico); C20:0 (ácido araquídico); C22:0

(ácido beênico); SFA (ácidos graxos saturados); MUFA (ácidos graxos monoinsaturados); PUFA (ácidos graxos poliinsaturados); S/I (razão entre ácidos graxos saturados/insaturados %/%). \*Média. Letras diferentes indicam diferença significativa entre os valores ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey.

A Tabela 9 mostra o perfil de ácidos graxos da melhor condição de extração (40 °C/300 bar) comparado a trabalhos na literatura para os óleos de palma (RAMOS et al., 2009), palmiste (ISSARIYAKUL e DALAI, 2014) e das FPP obtido por dióxido de carbono supercrítico a 60 °C e 250 bar (DAL PRÁ et al., 2016). É possível observar que o extrato oleoso das FPP deste estudo apresentou composição em ácidos graxos distinto à composição do óleo de palma e próxima ao do óleo de palmiste e do óleo obtido a 60 °C e 250 bar pelo método supercrítico. Essa semelhança é evidenciada quando analisado o teor total de SFA, MUFA e S/I. Segundo Neoh et al. (2011), as FPP são uma combinação das fibras de palma, casca da amêndoa, amêndoa prensada e detritos; com isso, o extrato oleoso das FPP traz uma combinação das características de todos esses materiais, podendo, desta forma, haver variações em sua composição e ser semelhante a outras partes do vegetal.

**Tabela 9.** Perfil de ácidos graxos do óleo das FPP na melhor condição comparado a dados da literatura

Ácido graxo	Concentração de ácidos graxos (g ácido graxo/100g de óleo) ou %			
	40 °C 300 bar	Ramos et al. (2009)	Issariyakul e Dalai (2014)	Dal Prá et al. (2016)
<b>C8:0</b>	0,09			0,96
<b>C10:0</b>	0,07			1,10
<b>C12:0</b>	47,21	0,10	50,10	18,92
<b>C13:0</b>	12,77			
<b>C14:0</b>	0,04	0,70	15,40	8,12
<b>C15:0</b>				0,07
<b>C16:0</b>	21,34	36,70	7,30	53,31
<b>C16:1</b>	0,06	0,10		0,14
<b>C17:0</b>	0,04			0,21
<b>C17:1</b>				0,48
<b>C18:0</b>	2,87	6,60	1,80	0,36
<b>C18:1</b>	14,43	46,10	14,50	7,29
<b>C18:2</b>	0,98	8,60	2,40	6,50
<b>C18:3</b>		0,30		0,21
<b>C20:0</b>		0,40		0,48
<b>C20:1</b>		0,20		0,07
<b>C22:0</b>	0,10	0,10		0,14
<b>C22:1</b>				0,07
<b>C22:2</b>				1,24
<b>C24:0</b>		0,10		0,34
<b>Percentual total</b>				
<b>SFA</b>	84,53	44,20	74,60	83,04
<b>MUFA</b>	14,49	46,20	14,50	8,05
<b>PUFA</b>	0,98	8,60	2,40	7,94
<b>S/I</b>	5,46	0,81	4,41	5,19

C8:0 (ácido caprílico); C10:0 (ácido cáprico); C12:0 (ácido láurico); C13:0 (ácido tridecanóico); C14:0 (ácido mirístico); C15:0 (ácido pentadecílico); C16:0 (ácido palmítico); C16:1 (ácido palmitoléico); C17:0 (ácido margárico); C17:1 (ácido cis-10-Heptadecanóico);

C18:0 (ácido esteárico); C18:1 (ácido oléico); C18:2 (ácido linoléico); C18:3 (ácido linolênico); C20:0 (ácido araquídico); C20:1 (ácido gadoléico); C22:0 (ácido beênico); C22:1 (ácido docosenóico); C22:2 (ácido docosadienóico); C24:1 (ácido nervônico); SFA (ácidos graxos saturados); MUFA (ácidos graxos monoinsaturados); PUFA (ácidos graxos poliinsaturados); S/I (razão entre ácidos graxos saturados/insaturados %/%).

Neste contexto, a determinação da composição de ácidos graxos é de fundamental importância pois determina as propriedades do biocombustível. O biodiesel produzido a partir de matérias-primas ricas em ácidos graxos saturados e o diesel de petróleo quando contém materiais parafínicos apresentam problemas de solidificação quando usado com fluxo em baixas temperaturas, entretanto este problema pode ser minimizado pelo uso de aditivos (RAMOS et al., 2011). Ademais, Ramos et al. (2009) e Issariyakul e Dalai (2014) estudaram a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e evidenciaram que quanto maior o grau de saturação do óleo maior a estabilidade oxidativa do biodiesel.

### 5.3.2 Carotenoides totais

A Tabela 10 apresenta o resultado de carotenoides totais, é possível observar que houve um acréscimo na concentração de carotenoides com o aumento da pressão e da temperatura. Este comportamento ocorre devido aos carotenoides interagirem profundamente com os triglicerídeos; desta forma, com o aumento da pressão e da temperatura, há um aumento na solubilização dos triglicerídeos ocasionando um aumento na solubilidade dos carotenoides (FRANÇA e MEIRELES, 2000; CARDENAS-TORO et al., 2014).

Os extratos oleosos das FPP apresentaram baixo teor de carotenoides (5,32-26,11µg/g óleo) quando comparado ao encontrado por Cardenas-Toro et al. (2014), Sampaio et al. (2013) e França e Meireles (2000) que obtiveram 800, 5.000-15.000 e 7.500 µg caroteno/g de óleo, respectivamente. Isso pode ser atribuído às características intrínsecas da matéria-prima, e principalmente aos fatores inerentes ao processamento como alto tempo de tratamento térmico dos frutos para posterior obtenção do extrato oleoso e ao armazenamento e transporte inadequados das FPP.

**Tabela 10.** Carotenoides totais nas diferentes condições de extração

Condição	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Carotenoides totais (µg/g óleo)*
1		150	5,32 ± 0,06 <sup>f</sup>
2	40	300	9,81 ± 0,14 <sup>d</sup>
3		450	24,69 ± 0,44 <sup>b</sup>
4		150	6,42 ± 0,21 <sup>e</sup>
5	60	300	16,73 ± 0,20 <sup>c</sup>
6		450	26,11 ± 0,10 <sup>a</sup>

\*Média ± desvio padrão. Letras diferentes indicam diferença significativa entre os valores ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey.

### 5.3.3 Caracterização físico-química do extrato oleoso

Os resultados obtidos a partir da caracterização do extrato oleoso das FPP, por meio do método supercrítico a 40 °C e 300 bar, foram comparados com os parâmetros preconizados pelo CODEX (2015) (Tabela 11).

**Tabela 11.** Caracterização físico-química do extrato oleoso das FPP a 40 °C e 300 bar comparada a valores de referência do óleo de palma

Parâmetros	Valor*	CODEX (2015)
Índice de acidez (mgKOH/g)	17,98 ± 0,32	Máx. 10
Índice de peróxido (mEqH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Kg)	4,08 ± 0,17	Máx. 15
Índice de saponificação (mgKOH/g)	231,84	190 - 209
Índice de refração 40 °C	1,455 ± 0,001	1,454 - 1,456
Densidade relativa 50 °C/20 °C	0,9278 ± 0,0001	0,891 - 0,899

\*Média ± desvio padrão.

Os índices de acidez e de peróxido são parâmetros amplamente utilizados para a avaliação da qualidade e conservação de óleos e gorduras. Observou-se que o óleo das FPP apresentou elevado valor de acidez (17,98 mgKOH/g) quando comparado ao valor de 10 mgKOH/g determinado pelo CODEX (2015), demonstrando que a amostra estava parcialmente degradada. Entretanto, este resultado pode ser atribuído ao fato de que os óleos obtidos a partir do método de extração supercrítica apresentam índice de acidez, comumente, superior aos métodos convencionais de extração, devido à interação entre o solvente (CO<sub>2</sub>) e a fração de água presente na amostra (SANTOS et al., 2012, 2013b).

O índice de peróxido do extrato oleoso das FPP (4,08 mEqH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Kg) foi inferior ao determinado pelo CODEX (2015) que estabelece um valor máximo de 15 mEqH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Kg, indicando que o óleo sofreu poucas reações oxidativas. Como pode ser observada na Tabela 9, a amostra contém mais de 80% de ácidos graxos saturados, desta forma pode-se inferir que ela apresentou um baixo valor de índice de peróxido devido estes ácidos graxos apresentarem uma maior estabilidade à oxidação (RIBEIRO et al., 2010; FREIRE et al., 2013).

O índice de saponificação determinado na amostra (231,84 mgKOH/g) foi superior à faixa de 190-209 mgKOH/g estabelecida pelo CODEX (2015) para o óleo de palma. O resultado obtido pode ser atribuído a haver nas FPP uma combinação de várias partes da planta, fazendo com que estas apresentem propriedades semelhantes a outras partes do vegetal (NEOH et al., 2011).

O extrato oleoso das FPP apresentou índice de refração (1,455) dentro da faixa estabelecida pelo CODEX (2015) e próximo ao obtido por Lai et al. (2016) que determinaram valores de 1,454 - 1,456 e 1,449 - 1,445, respectivamente. Este parâmetro é utilizado para indicar a pureza de um óleo vegetal, sendo dependente da temperatura e da estrutura dos ácidos graxos, relacionando-se com o peso molecular, comprimento da cadeia do ácido graxo, grau de insaturação e grau de conjugação (LAI et al., 2016). O valor da densidade da amostra (0,9278) foi próximo ao estabelecido pelo CODEX (2015) de 0,891-0,899 e à faixa indicada por Lai et al. (2016) de 0,891-0,914. A densidade também é um parâmetro físico importante na determinação da qualidade de óleos vegetais, apresentando grande relevância para o processamento (FERREIRA et al., 2008; GUNSTONE, 2011; LAI et al., 2016).



## 5.4 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO TRANSESTERIFICADO

### 5.4.1 Rendimento de ésteres de ácidos graxos

Na tabela 12 estão apresentados os resultados dos experimentos de transesterificação em ésteres de ácidos graxos variando a razão molar, temperatura e tempo reacional. Os teores de ésteres variaram de 90,12% a 99,33% e segundo a RANP 45/14 e EN 14103 a porcentagem mínima do teor de ésteres é de 96,5% em massa (ANP, 2014). Portanto, entre os resultados apresentados os que estão de acordo com a resolução são os que foram realizados com os seguintes desenvolvimentos experimentais: razão molar de 20:1, a 150 °C, em 40 e 60 minutos; e razão molar de 40:1, a 150 °C, nos tempos de 30, 40 e 60 minutos. No anexo III estão apresentados os ésteres alquílicos identificados neste trabalho, os que apresentaram maior porcentagem em área foram: dodecanoato de etila (C12:0), tetradecanoato de etila (C14:0), palmitato de etila (C16:0) e oleato de etila (C18:1). Pode-se observar que estes resultados foram similares aos apresentados por Muppaneni et al. (2013) que estudaram a produção de biodiesel a partir de óleo de palma e etanol em condições supercríticas e também identificaram os compostos C16:0 e C18:1 como majoritários, além de outros como C18:3, C18:1, C20:0 e C18:2.

**Tabela 12.** Conversão de ésteres alquílicos de acordo com a razão molar, temperatura e tempo

Razão molar (Álcool:Óleo)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Teor de ésteres (%)	
20:1	150	10	90,12	
		20	93,60	
		30	93,78	
		40	96,58	
		60	97,02	
		250	10	90,68
	20	92,71		
	30	96,05		
	40	96,25		
	60	96,32		
	350	10	90,19	
	20	91,36		
	30	91,69		
	40	91,98		
	60	92,39		
	40:1	150	10	92,04
			20	94,97
			30	96,99
40			97,64	
60			99,33	
250			10	93,82
20		94,13		
30		94,38		
40		94,63		
60		94,76		
350		10	90,51	
20		92,12		
30		92,18		
40		92,38		
60		92,83		

Neste trabalho, foi obtida uma maior conversão de ésteres de ácidos graxos em comparação a diversos trabalhos apresentados na literatura (RATHORE E MADRAS, 2007; GUI et al., 2009; SAKDASRI et al., 2015) que realizaram o estudo da transesterificação do óleo de palma com etanol ou metanol em condições supercríticas.

Rathore e Madras (2007) trabalharam com a transesterificação do óleo de palma em etanol e metanol em condições supercríticas, as condições empregadas foram: temperatura de 200-400° C, pressão de 200 bar, tempo de 10-40 minutos e razão molar de álcool para óleo de 50:1. O rendimento máximo de éteres obtido foi de 90% para o etanol, e 85% para o metanol; nas condições de razão molar de 50:1, temperatura de 300 °C e tempo de 40 minutos.

Gui et al. (2009) trabalharam com óleo de palma refinado e etanol anidro em um reator tubular do tipo batelada em uma faixa de temperatura de 300 a 400 °C, tempo de reação de 2 a 30 minutos e razão molar de 5:1 a 50:1 (álcool:óleo) e pressão fixa de 63,8 bar. Os resultados apontaram que se obteve rendimento máximo de biodiesel (79,2%) à temperatura de 349 °C, 30 minutos e razão molar de 33:1.

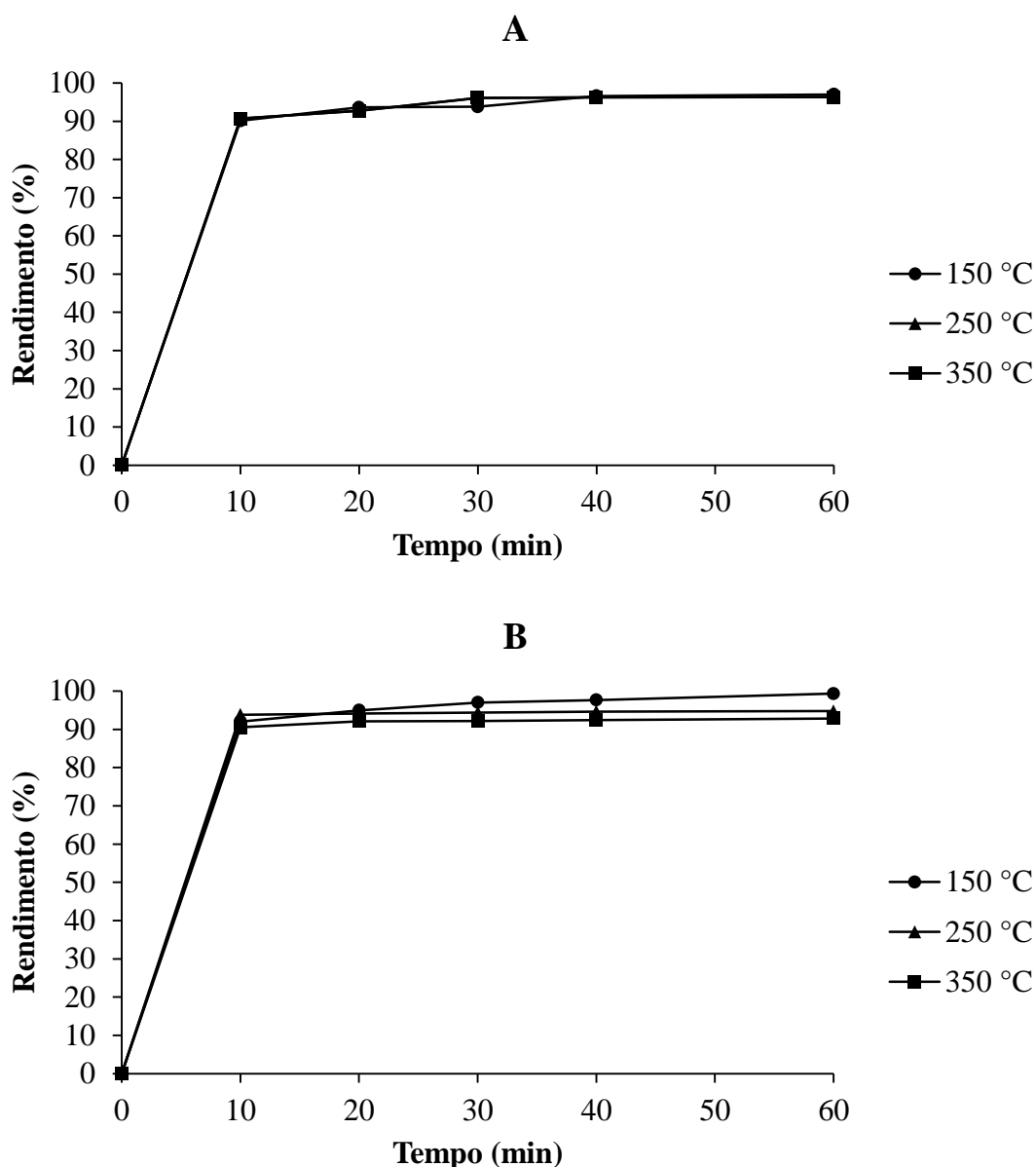
Sakdasri et al. (2015) estudaram a transesterificação supercrítica de oleína de palma refinada (RPO) e oleína de palma já utilizada (UPO), as condições empregadas foram: temperatura de 400 °C, pressão de 150 bar, razão molar de 9:1-15:1 (metanol:oleína de palma) e tempo de 10-25 minutos. Na condição de razão molar de 12:1 e tempo de 18 a 20 minutos foi obtido o rendimento máximo de éteres com 90% e 80% para RPO e UPO, respectivamente.

### **5.4.2 Influência da razão molar, temperatura e tempo na reação de transesterificação**

A taxa da reação de transesterificação supercrítica é dependente de diversas variáveis experimentais tais como temperatura, razão molar de álcool para óleo, tempo e pressão (BIKTASHEV et al., 2011). Conforme estudo de Sawangkeaw et al. (2011a), a produção de biodiesel é mais sensível a mudanças na temperatura ou na razão molar (álcool:óleo) do que com mudanças na pressão. As conversões mais elevadas, quando se trabalha no estado supercrítico, podem ser atribuídas à redução da ligação de hidrogênio na molécula de etanol,

resultando na redução da polaridade e constante dielétrica do etanol, permitindo-lhe atuar como um monômero livre (MUPPANENI et al., 2013).

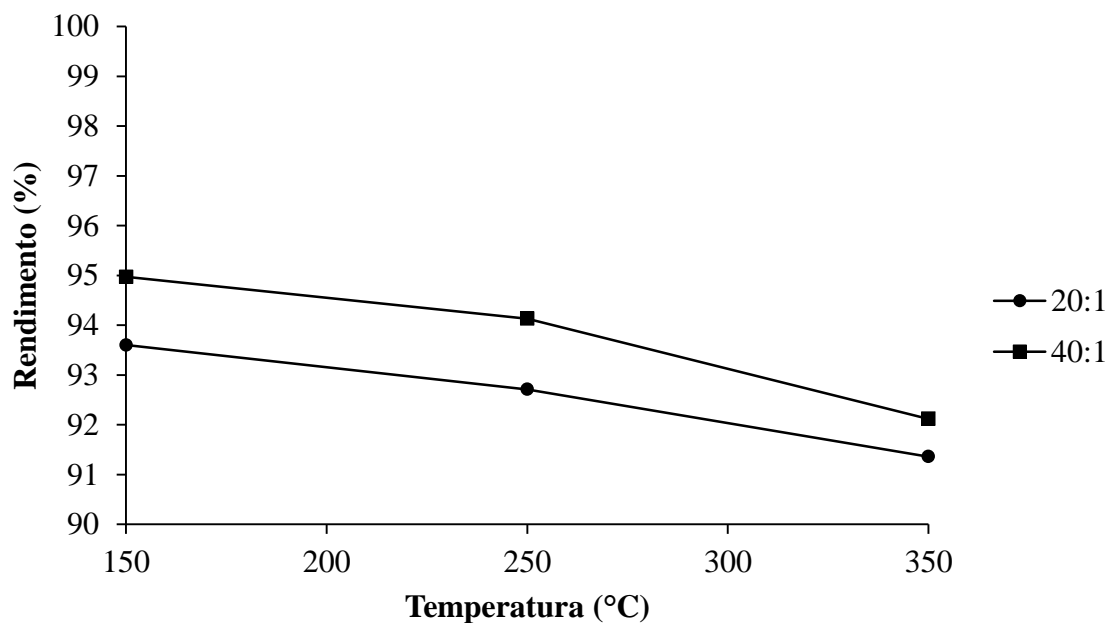
A Figura 14 apresenta o efeito do tempo e da temperatura no rendimento de ésteres, onde é possível observar que em ambas as razões molares, houve um aumento na conversão com o aumento do tempo e em 10 minutos de reação, em todas as condições de temperatura e razão molar, houve uma conversão de mais de 90% de ésteres, ressaltando a alta taxa de conversão da transesterificação em condições supercríticas. Entretanto, houve um decréscimo no rendimento conforme a temperatura aumentava, este comportamento pode ser atribuído pela ocorrência da decomposição do óleo com o acréscimo da temperatura reacional (MUPPANENI et al., 2013).



**Figura 14.** Conversão em ésteres alquílicos de acordo com o tempo e temperatura reacionais. **A** – razão molar de 20:1 e **B** - razão molar de 40:1.

Na Figura 15 está apresentado o efeito da temperatura e da razão molar no rendimento de ésteres no tempo de 20 minutos. É possível observar que houve um aumento no rendimento de ésteres conforme a razão molar aumentou de 20:1 para 40:1. Estudos relatam que o excesso de álcool é utilizado para que se possa garantir o equilíbrio da reação, deslocando-a para a direita, produzindo mais ésteres, havendo assim um aumento na área de contato entre o álcool e os triglicerídeos. Além de haver uma redução no ponto crítico da

mistura reacional quando se aumenta o teor de álcool (CAO et al., 2005; MINAMI e SAKA, 2006; RATHORE e MADRAS, 2007; SAKDASRI et al., 2015; MUSA, 2016).



**Figura 15.** Rendimento de ésteres em função da razão molar e temperatura no tempo de 20 minutos.

## 6 CONCLUSÃO

Para obtenção do óleo, a condição operacional de 40 °C e 300 bar demonstrou ser a mais eficiente, com 6,06% de rendimento, pois forneceu rendimento global significativo de óleo das PPF, considerando menor consumo de energia e CO<sub>2</sub>. Os extratos apresentaram 15 tipos de ácidos graxos, dos quais mais de 80% eram ácidos graxos saturados (AGS). Devido à alta concentração de AGS há um indicativo que óleo possa apresentar uma estabilidade térmica elevada e baixa reatividade química. O baixo teor de carotenoides (5,24 a 26,11 µg de carotenoides/g de óleo) indicou uma possível degradação térmica da matéria-prima e as propriedades físico-químicas apresentaram valores dentro ou próximos ao limite estabelecido pelo *Codex Alimentarius*.

Após o estabelecimento da melhor condição operacional para obtenção do extrato oleoso foi realizada a reação de transesterificação com etanol e CO<sub>2</sub> em condições supercríticas. Foram obtidos 14 tipos de ésteres de ácidos graxos, de acordo com a análise de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas. O rendimento de ésteres de ácidos graxos variou de 90,12 a 99,33%, sendo considerada a melhor condição de transesterificação supercrítica a que operou à razão molar de 20:1, temperatura de 150 °C e tempo de 40 minutos, pois foi requerido um menor volume de álcool e menor tempo para que a reação obtivesse porcentagem adequada de ésteres de ácidos graxos conforme estabelecido pela legislação vigente.

## 7 REFERÊNCIAS

- ABDALA, A. C. A. **Síntese contínua e não catalítica de ésteres etílicos: esterificação e transesterificação**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 107 p., 2013.
- ABDULKARIM, S. M., LONG, K., LAI, O. M., MUHAMMAD, S. K. S., GHAZALI, H. M. Some physico-chemical properties of *Moringa oleifera* seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. **Food Chemistry**, v. 93, p. 253 - 263, 2005.
- ADAMS, R.P. **Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy**. 4th ed. Carol Stream, IL, USA: Allured Publishing Corporation, 2007.
- AGROPALMA. **Relatório de sustentabilidade**, 70 p., 2014a.
- AGROPALMA S/A. **Linha de Produtos**. Disponível em: <<http://www.agropalma.com.br>>. Acesso em: 04 de dezembro de 2014b.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP (BRASIL). Resolução N° 45, de 25 de agosto de 2014. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 26 de agosto de 2014.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP (BRASIL). Resolução N° 30, de 24 de junho de 2016. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 15 de junho de 2016.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 6th Edition, Champaign, 1200 p. 2013.
- ANASTOPOULOS, G.; ZANNIKOU, Y.; STOURNAS, S.; KALLIGEROS, S. Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters. **Energies**, v. 2, p. 362 - 376, 2009.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 20th Edition, Washington, 1147p, 2016.
- ASTMD4052. Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter., in: **ASTM Standard, Book of Standard**, v. 05.02 ASTM D4052, 2011.
- BARCELOS, E.; RODRIGUES, F. M.; MORALES, VIELA, E. A. **Dendeicultura: alternativa para o desenvolvimento sustentável no Amazonas**. Manaus: EMBRAPA Amazônia Ocidental, 1999.
- BERTOLDI, C.; SILVA, C.; BERNARDON, J. P.; CORAZZA, M. L.; FILHO, L. C.; OLIVEIRA, J. V.; CORAZZA, F. C. Continuous production of biodiesel from soybean oil in supercritical ethanol and carbon dioxide as co-solvent. **Energy Fuels**, v. 23, n. 10, p. 5165 - 5172, 2009.



- BIKTASHEV, S. A.; USMANOV, R. A.; GABITOV, R. R.; GAZIZOV, R. A.; GUMEROV, F. M.; GABITOV, F. R.; YAKUSHEV, I. A. Transesterification of rapeseed and palm oils in supercritical methanol and ethanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2999 - 3011, 2011.
- BIODIESELBR. Agropalma inaugura refinaria de óleo de palma no interior de São Paulo. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/dende/agropalma-inaugura-refinaria-oleo-palma-interior-sao-paulo-020816.htm>>. Acesso em: 20 de agosto de 2016.
- BOONSAWANG, P.; SUBKAREE, Y.; SRINORAKUTARA, T. Ethanol production from palm pressed fiber by prehydrolysis prior to simultaneous saccharification and fermentation (SSF). **Biomass and Bioenergy**, v. 40, p. 127 - 132, 2012.
- BOTELHO, J. R. S. **Extratos de Sementes de Gergelim Preto (*Sesamum indicum* L) Obtidos Via CO<sub>2</sub> Supercrítico: Isotermas de Rendimento Global, Dados Cinéticos e Ajustes, Ácidos Graxos Totais, Fitosteróis e Efeitos Neuroprotetores**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 60 p., 2013.
- BOTELHO, J. R. S.; MEDEIROS, N. G.; RODRIGUES, A. M. C.; ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; SANTOS, A. G.; SANTOS, I. R.; GOMES-LEAL, W.; CARVALHO JR., R. N. Black sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds extracts by CO<sub>2</sub> supercritical fluid extraction: Isotherms of global yield, kinetics data, total fatty acids, phytosterols and neuroprotective effects. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 49 - 55, 2014.
- BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Superintendência da Zona Franca de Manaus (SUFRAMA). **Potencialidades regionais: estudo de viabilidade econômica do dendê**. 29 p., 2003.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **DENDÊ: Potencial para produção de energia renovável**. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/Artigos/artigo9.htm>>. Acesso em: 04 de março de 2015.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Anuário estatístico da agroenergia 2014**: statistical yearbook of agrienergy 2014. Secretaria de Produção e Agroenergia. Bilingue. – Brasília: MAPA/ACS, 205 p., 2015.
- BRUNNER, G. **Gas extraction: an introduction to Fundamentals of supercritical fluids and the application to separation process**. New York: Springer, 386 p., 1994.
- BUNYAKIAT, K.; MAKMEE, S.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 2, p. 812 - 817, 2006.
- CANAKI, M.; GERPEN, V. Biodiesel production via acid catalyst. **Transaction of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, p. 1203 - 1210, 1999.

- CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, 132 p., 2008.
- CARDENAS-TORO, F. P.; FORSTER-CARNEIRO, T.; ROSTAGNO, M. A.; PETENATE, A. J.; FILHO, F. M.; MEIRELES, M. A. A. Integrated supercritical fluid extraction and subcritical water hydrolysis for the recovery of bioactive compounds from pressed palm fiber. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 42 - 48, 2014.
- CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. **Fuel**, v. 84, p. 347 - 351, 2005.
- CARRILHO, E.; TAVARES, M. C. H.; LANÇAS, F. M. Fluidos supercríticos em química analítica. I. cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos. **Química Nova**, v. 24, n.4, p. 509 - 515, 2001.
- CARVALHO JR, R. N. **Obtenção de extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por extração supercrítica: determinação do rendimento global, de parâmetros cinéticos e de equilíbrio e outras variáveis do processo**. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 166 p., 2004.
- CARVALHO JR, R. N.; MOURA, L. S.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, p. 197 - 204, 2005.
- CASTRO, M. D. L.; JURADO-LÓPEZ, A.; LUQUE-GARCIA, J. L. Drug extraction. In: YORK, P.; KOMPPELLA, U. B.; SHEKUNOV, B. Y. **Supercritical fluid technology for drug product development**. New York: Marcel Dekker, p. 498 - 531, 2004.
- CECCHI, H. M. **Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos**. 2ª ed., Campinas: Editora da Unicamp, 2003.
- CÉSAR, A. S.; BATALHA, M. O. Brazilian biodiesel: The case of the palm's social projects. **Energy Policy**, v.56, p. 165 - 174, 2013.
- CHAIKITKAEW, S.; KONGJAN, P.; SOMPONG, O. Biogas production from biomass residues of palm oil mill by solid state anaerobic digestion. **Energy Procedia**, v. 79, p. 838 - 844, 2015.
- CHOI, C.; KIM, J.; JEONG, C.; KIM, H.; YOO, K. Transesterification kinetics of palm olein oil using supercritical metanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, p. 365 - 370, 2011.
- CODEX STAN 210-1999, **Codex Standard for Named Vegetable Oils** (Adopted 1999. Revisions 2001, 2003, 2009. Amendment 2005, 2011, 2015), Codex Alimentarius, Rome. Disponível em <[http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/ar/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCODEX%252FBSTAN%252B210-1999%252FCXS\\_210e\\_2015.pdf](http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/ar/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCODEX%252FBSTAN%252B210-1999%252FCXS_210e_2015.pdf)>.

- CONAB-MAPA. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Dendeicultura da Bahia**. 10 p., 2006.
- COSTA, A. G.; PINHEIRO, G. C.; PINHEIRO, F. G. C.; DOS SANTOS, A. B.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. Pretreatment strategies to improve anaerobic biodegradability and methane production potential of the palm oil mesocarp fibre. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 158 - 165, 2013.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477 - 486, 2011.
- DAL PRÁ, V.; SOARES, J. F.; MONEGO, D. L.; VENDRUSCOLO, R. G.; FREIRE, D. M. G.; ALEXANDRI, M.; KOUTINAS, A.; WAGNER, R.; MAZUTTI, M. A.; DA ROSA, M. B. Extraction of bioactive compounds from palm (*Elaeis guineensis*) pressed fiber using different compressed fluids. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 112, p. 51 - 56, 2016.
- DÍAZ, H. J. N. **Obtenção dos extratos de orégano andino via destilação por arraste a vapor e extração com dióxido de carbono supercrítico: Estudo econômico e do processo**. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- DUBE, M.A.; TREMBLAY, A.Y.; LIU, J. Biodiesel production using a membrane reactor. **Bio resources Technology**, v. 98, p. 639 - 647, 2007.
- EMBRAPA - CENTRO DE PESQUISA AGROPECUÁRIA DO TRÓPICO ÚMIDO. **A cultura do dendê**. Belém – Pará, 24 p., 1980.
- EMBRAPA. **Dendê: Manejo e Uso dos Subprodutos e dos Resíduos**. Belém, PA, 2006.
- ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 144 p., 2008.
- FALCÃO, P. W. C. **Produção de biodiesel em meio supercrítico**. Tese (Doutorado) – Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 507 p., 2011.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- FERREIRA, E. S.; LUCIEN, V. G.; AMARAL, A. S.; SILVEIRA, C. S. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart). **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v.19, n.4, p. 427 - 433, 2008.
- FILHO, J. B. S. **Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em

- Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 73 p., 2010.
- FRANCA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of oil from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO<sub>2</sub>. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 17, n. 4, p. 384 - 388, 1997.
- FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Modeling the extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO<sub>2</sub>. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 18, p. 35 - 47, 2000.
- FRE, N. C. **Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 112 p., 2009.
- FREIRE, P. C. M.; MANCINI-FILHO, J.; FERREIRA, T. A. P. C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Revista de Nutrição**, v. 26, n. 3, p. 353 - 368, 2013.
- GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 119 - 123, 2012.
- GONÇALVES, A. C. R. Dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jacq.). In: CASTRO, P. R. C.; KLUGE, R. A. **Ecofisiologia de culturas extrativistas: cana-de-açúcar, seringueira, coqueiro, dendezeiro e oliveira**. Cosmópolis: Stoller do Brasil: p. 95 - 12, 2001.
- GONZALEZ, W. A.; MACHADO, C. R.; BARRETO, E. J. F.; DALL'OGGIO, E. L.; CORREIA, J. C.; BORGES, L. E. P.; ALMEIDA, M. D.; PASTURA, N. M. R.; MENDONÇA, N. B.; SOUSA JR, P. T.; NUNES, P. P.; SILVA, R. M.; SOUZA, R. O. L.; RODRIGUES, V. **Biodiesel e óleo vegetal in natura soluções energéticas para a Amazônia**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 168 p., 2008.
- GLISIC, S. SKALA, D. The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 49, p. 293 - 301, 2009.
- GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 49, p. 286 - 292, 2009.
- GUNSTONE, F. D. **Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses**. Editora: John Wiley & Sons, 2ª Edição, 355 p. 2011.
- HAFIS, S. M.; RIDZUAN, M. J. M.; MOHAMED, A. R.; FARAHANA, R. N.; FATIN, B. N.; SYAHRULLAIL, S. Properties of palm pressed fibre for metal forming lubricant applications. **Procedia Engineering**, v. 68, p. 130 - 137, 2013.
- HAN, H.; CAO, W.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3148 - 3151, 2005.

- HERRERO, M.; MENDIOLA, J. A.; CIFUENTES, A. IBÁÑEZ, E. Supercritical fluid extraction: recent advances and applications. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 2495 - 2511, 2010.
- IMAHARA, H.; XIN, J.; SAKA, S. Effect of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> addition to supercritical methanol on reactivities and fuel qualities in biodiesel production. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1329 - 1332, 2009.
- ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p.446 - 471, 2014.
- JACOBS, M. B. **The Chemical Analysis of Food and Food Products**, 3<sup>rd</sup> Ed.; Robert Krieger Publishing: New York, 1973.
- JO, Y. J.; LY, H. V.; KIM, J.; KIM, S. S.; LEE, E. Preparation of biopolyol by liquefaction of palm kernel cake using PEG# 400 blended glycerol. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 304 - 313, 2015.
- KASTEREN, J. M. N.; NISWORO, A. P. Process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, p. 442 - 458, 2007.
- KHALIL, C. N. **As tecnologias de produção de biodiesel. In: O Futuro da Indústria: Biodiesel.** Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, n° 14 Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior MDIC/Instituto Euvaldo Lodi-IEL/Núcleo Central, p. 83 - 90, 2006.
- KONWAR, L.J.; BORO, J., DEKA, D. Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 29 p. 546 - 564, 2014.
- KOUZU, M.; KASUNO, T., TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA S.; HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, p. 2798 - 2806, 2008.
- KRAMMER, P.; VOGEL, H. Hydrolysis of ester in subcritical and supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 16, p. 189 - 206, 2000.
- KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, p. 693 - 698, 2001.
- LAI, O. M.; TAN, C. P.; AKOH, C. C. **Palm Oil: Production, Processing, Characterization, and Uses.** Elsevier. 1<sup>a</sup> Edição, 852 p., 2016.
- LAU, H. L. N.; CHOO, Y. M.; MA, A. N.; CHUAH, C. H. Selective extraction of palm carotene and vitamin E from fresh palm-pressed mesocarp fiber (*Elaeis guineensis*) using supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Food Engineering**, v. 84, p. 289 - 296, 2008.
- LEVERMANN, R. A.; SOUZA, J. P. M. Óleo de palma- O crescimento da indústria global. **AgroANALYSIS**, v. 34, n. 02, p. 13 - 15, 2014.

- LIM, S.; LEE, K. Influences of different co-solvents in simultaneous supercritical extraction and transesterification of *Jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 436 - 445, 2013.
- LIMA, A. A. S. **Viabilidade técnico-econômica da produção de biodiesel via rota alcalina e supercrítica baseadas em óleo residual**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, 105 p., 2013.
- LIMA, U. A. **Matérias-primas dos alimentos**. Editora: Blücher, 1ª Edição, Curitiba, 402 p., 2010.
- MACEDO, J., ROCHA, A. C., LIMA, S., ROCHA, M., LIMA, W. “Sistema Produtivo de Dendê para a Produção de Biodiesel”. In: CASTRO, A., LIMA, S., SILVA, J. (eds), **Complexo Agroindustrial de Biodiesel no Brasil: Competitividade das Cadeias Produtivas de Matérias-Primas**, 1ª ed., cap.8. Embrapa Agroenergia. ISBN 978-85- 63276-01-8. Brasília, 2010.
- MAÇAIRA, J.; SANTANA, A.; RECASENS, F.; LARRAYOZ, M. A. Biodiesel production using supercritical metanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. **Fuel**, v. 90, p. 2280 - 2288, 2011.
- MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; ASAKUMA, Y.; FUKUI, K.; TSUIJI, T.; OSAKO, M.; SAKAI, S. De-emulsification of mixtures containing glycerin and fatty acid methyl ester promoted by dimethyl ether co-solvent. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, p. 226 - 230, 2011.
- MARKOM, M.; SINGH, H.; HASAN, M. Supercritical CO<sub>2</sub> fractionation of crude palm oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 20, p. 45 – 53, 2001.
- MARTINEZ-CORREA, H. A.; MAGALHAES, P. M.; QUEIROGA, C. L.; PEIXOTO, C. A.; OLIVEIRA, A. L.; CABRAL, F. A. Extracts from pitanga (*Eugenia uniflora* L.) leaves: Influence of extraction process on antioxidant properties and yield of phenolic compounds. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, p. 998 - 1006, 2011.
- MAUL, A. A.; WASICKY, R.; BACCHI, E. M. Extração por fluido supercrítico. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.5, n.2, p. 185 - 200, 1996.
- MEIRELES, M. A. A. Extração supercrítica: Aspectos técnicos e econômicos. **Revista Fitos**, v. 2, n. 1, p. 65 - 72, 2006.
- MICHIELIN, E. M. Z. **Avaliação do processo de extração com fluido supercrítico da oleoresina de cavalinha (*Equisetum arvense*)**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 105 p., 2002.
- MICIC, R. D.; TOMIĆ, M. D.; KISS, F. E.; NIKOLIĆ-DJORIĆ, E. B.; SIMIKIĆ, M. Đ. Influence of reaction conditions and type of alcohol on biodiesel yields and process economics of supercritical transesterification. **Energy Conversion and Management**, v. 86, p. 717 - 726, 2014.

- MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. **Fuel**, v. 85, n. 17, p. 2479 - 2483, 2006.
- MUPPANENI, T.; REDDY, H. K.; PONNUSAMY, S.; PATIL, P. D.; SUN, Y.; DAILEY, P.; DENG, S. Optimization of biodiesel production from palm oil under supercritical ethanol conditions using hexane as co-solvent: a response surface methodology approach. **Fuel**, v. 107, p. 633 - 640, 2013.
- MUSA, I. A. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 21 - 31, 2016.
- NAN, Y.; LIU, J.; LIN, R.; TAVLARIDES, L. L. Production of biodiesel from microalgae oil (*Chlorella protothecoides*) by non-catalytic transesterification in supercritical metanol and ethanol: Process optimization. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 97, p. 174 - 182, 2015.
- NEOH, B. K., THANG, Y. M., ZAIN, M. Z. M.; JANAID, A. Palm pressed fibre oil: A new opportunity for premium hardstock? **International Food Research Journal**, v. 18, p. 769 - 773, 2011.
- STEIN, S. E. NIST 11 mass spectral library.[online database]; v 2.0:[NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library and NIST Mass Spectral Search Program]. 2011.
- NORULAINI, N. A. N.; AHMAD, A.; OMAR, F. M.; BANANA, A. A. S.; ZAIDUL, I. S. M.; KADIR, M. O. A. Sterilization and extraction of palm oil from screw pressed palm fruit fiber using supercritical carbon dioxide. **Separation and Purification Technology**, v. 60, p. 272 – 277, 2008.
- OLIVEIRA, M. S.; COSTA, W. A.; PEREIRA, D. S.; BOTELHO, J. R.;S.; MENEZES, T. O.;A.; ANDRADE, E. H.;A.; SILVA, S. H. M.; SOUSA FILHO, A. P. S.; CARVALHO JR., R.N. Chemical composition and phytotoxic activity of clove (*Syzygium aromaticum*) essential oil obtained with supercritical CO<sub>2</sub>. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 118, p. 185 – 193, 2016.
- ÖZKAL, S. G.; YENER, M. E. Supercritical carbon dioxide extraction of flaxseed oil: Effect of extraction parameters and mass transfer modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 112, p. 76 - 80, 2016.
- PÁDUA, M. S. **Germinação in vitro, indução e caracterização de massas pró-embriogênicas de dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jacq.)**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Vegetal, Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 120 p., 2012.
- PALMA, F. R. **Caracterização de genes análogos de resistência (RGAS) em *Elaeis guineensis* e *Elaeis oleífera* contrastantes em resistência a *Fusarium oxysporm* f.sp.**

- elaeidis*. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Fitopatologia, Universidade de Brasília, 115 p., 2011.
- PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003.
- PARK, K. J.; ANTONIO, G. C. **Análises de materiais biológicos**. Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Agrícola. 21 p., 2006.
- PENG, D.Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.
- PIANTINO, C. R.; AQUINO, F. W. B.; FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; CABRAL, F. A. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of phenolic compounds from *Baccharis dracunculifolia*. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 209 - 214, 2008.
- PRADO, J. M.; FORSTER-CARNEIRO, T.; ROSTAGNO, M. A.; FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; FILHO, F. M.; MEIRELES, M. A. A. Obtaining sugars from coconut husk, defatted grape seed, and pressed palm fiber by hydrolysis with subcritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 89, p. 89 - 98, 2014.
- QUEIROZ, A. G.; FRANÇA, L.; PONTE, M. X. The life cycle assessment of biodiesel from palm oil (“dendê”) in the Amazon. **Biomass and bioenergy**, v. 36, p. 50 - 59, 2012.
- RAMOS, L. P.; SILVA, F. R. Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385 - 405, 2011.
- RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 261 - 268, 2009.
- RATHORE, V.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. **Fuel**, v. 86, p. 2650 - 2659, 2007.
- RIBEIRO, R. A.; QUEIROZ, M. G. M. N.; ALVES, V. L.; PRATA, E. R. B. A.; BARBOSA, E. S.; SANTOS, E. M.; MOTA, B. S. N. Efeitos do tempo de armazenamento sobre as propriedades físico-químicas de óleo de *Jatropha curcas* (Pinhão Manso). **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, v.14, n.1, p.1 - 7, 2010.
- RODRIGUES, A. M. C; DARNET, S. H; SILVA, L. H. Fatty acid profiles and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*), patawa (*Oenocarpus bataua*), tucuma (*Astrocaryum vulgare*), mari (*Poraqueiba paraensis*) and inaja (*Maximiliana maripa*) fruits. **Journal of Brazilian Chemical Society**. V. 21, p. 2000 - 2004, 2010.
- RODRÍGUEZ-GUERRERO, J. K.; RUBENS, M. F.; ROSA, P. T. V. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 83, p. 124 - 132, 2013.
- ROMAN-FIGUEROA, C.; OLIVARES-CARRILLO, P.; PANEQUE, M.; PALACIOS-NEREO, F. J.; QUESADA-MEDINA, J. High-yield production of biodiesel by non-catalytic



- supercritical methanol transesterification of crude castor oil (*Ricinus communis*). **Energy**, v. 107 p. 165 - 171, 2016.
- SAHENA, F.; ZAIDUL, I. S. M.; JINAP, S.; KARIM, A. A.; ABBAS, K. A.; NORULAINI, N. A. N.; OMAR, A. K. M. Application of supercritical CO<sub>2</sub> in lipid extraction – A review. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 240 - 253, 2009.
- SAKDASRI, W.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRESERTSITH, S. Continuous production of biofuel from refined and used palm olein oil with supercritical methanol at a low molar ratio. **Energy Conversion and Management**, v. 103, p. 934 - 942, 2015.
- SAMPAIO, K. A.; AYALA, J. V.; SILVA, S. M.; CERIANI, R.; VERHÉ, R.; MEIRELLES, A. J. A. Thermal degradation kinetics of carotenoids in palm oil. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 90, p. 191 - 198, 2013.
- SANTANA, A.; MAÇAIRA, J.; LARRAVEZ, M. A. Continuous production of biodiesel from vegetable oil using supercritical ethanol/carbon dioxide mixtures. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 214 - 219, 2012.
- SANTOS, O. V.; CORRÊA, N. C. F.; SOARES, F. A. S. M.; GIOIELLI, L. A.; COSTA, C. E. F.; LANNES, S. C. S. Chemical evaluation and thermal behavior of Brazil nut oil obtained by different extraction processes. **Food Research International**, v. 47, p. 253-258, 2012.
- SANTOS, O. V.; CORREA, N. C. F.; CARVALHO JR., R. N.; COSTA, C. E. F.; LANNES, S. C. S. Yield, nutritional quality, and thermal-oxidative stability of Brazil nut oil (*Bertolletia excelsa* H.B.K) obtained by supercritical extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 117, p. 499 - 504, 2013a.
- SANTOS, O. V.; CORREA, N. C. F.; CARVALHO JR., R. N.; COSTA, C. E. F.; FRANÇA, L. F. F.; LANNES, S. C. S. Comparative parameters of the nutritional contribution and functional claims of Brazil nut kernels, oil and defatted cake. **Food Research International**, v. 51, p. 841 - 847, 2013b.
- SAWANGKEAW, R.; BUNYAKIAT, K.; NGAMPRESERTSITH, S. Continuous production of biodiesel with supercritical methanol: optimization of a scale-up plug flow reactor by response surface methodology. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 12, p. 2285 - 2292, 2011a.
- SAWANGKEAW, R.; TEERAVITUD, S.; BUNYAKIAT, K.; NGAMPRESERTSITH, S. Biofuel production from palm oil with supercritical alcohols: effects of the alcohol to oil molar ratios on the biofuel chemical composition and properties. **Bioresource technology**, v. 102, n. 22, p. 10704 - 10710, 2011b.
- SCOPEL, R.; SILVA, C. F.; LUCAS, A. M.; GARCEZ, J. J.; SANTO, A. T. E.; ALMEIDA, R. N.; CASSEL, E.; VARGAS, R. M. F. Fluid phase equilibria and mass transfer studies applied to supercritical fluid extraction of *Illicium verum* volatile oil. **Fluid Phase Equilibria**, v. 417, p. 203 - 211, 2016.

- SISTEMA FIEPA. **Biopalma e redes vão capacitar empresários do nordeste paraense, 2014.** Disponível em < <http://www.fiepa.org.br/pt/sala-de-imprensa/arquivo-noticias/40-celebrities-/488-biopalma-e-redes-va0-capacitar-empresarios-do-nordeste-paraense.html>>. Acesso: 05/12/2015.
- SOETAREDJO, F. E.; ISMADJI, S.; LIAUW, M. Y.; ANGKAWIJAYA, A. E.; JU, Y. Catechin sublimation pressure and solubility in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 358, p. 220 - 225, 2013.
- SOUSA, J. P. L.; SANTOS NETA, E. R.; MACIEL, R. P.; SOUSA, J. T. L.; RODRIGUES, K. F.; VAZ, R. G. M. V. Uso da torta de dendê em dietas para animais de produção. **PUBVET, Publicações em Medicina Veterinária e Zootecnia**. v. 4, n. 6, Ed. 111, Art. 751, 2010.
- SOUZA, A. D. V.; FÁVARO, S. P.; ÍTAVO, L. C. V.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-mans0, nabo-forrageiro e crambe. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 10, p. 1328 - 1335, 2009.
- SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 9, p.199 - 210, 1998.
- STATSOFTINC. **Statistica data analysis system**, 2008.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667 - 676, 2007.
- TAN, K. T.; GUI, M. M.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 53, p. 82 – 87, 2010.
- USDA. United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service – **Oilseeds: World Market and Trade**, Maio de 2016.
- VAINSENER, S. A. **Dendê**. Fundação Joaquim Nabuco, Recife, 2009.
- VALLE, P.; VELEZ, A.; HEGEL, P.; MABE, G.; BRIGNOLE, E. A. Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, p. 61 - 70, 2010.
- VANAAMUDAN, A.; SONI, H.; SUDHAKAR, P. P. Palm shell extract capped silver nanoparticles — As efficient catalysts for degradation of dyes and as SERS substrates. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p. 787 - 794, 2016.
- VAN SOEST, P. J. Use of detergent in the analysis of fibrous feeds II. A rapid method of the determination of fiber and lignin. **Journal of the Association of Official Agricultural Chemists**. v. 46, n. 5, p. 829 - 835, 1963.

- VIRBOGA – The Virtual Botanic Garden. 2015. Disponível em: <[http://www.virboga.de/Elaeis\\_guineensis.htm](http://www.virboga.de/Elaeis_guineensis.htm)> Acesso: 30/05/2015.
- WILHELM, A. E.; ANTONIASSI, R.; FARIA-MACHADO, A. F.; BIZZO, H. R.; REIS, S. L. R.; CENCI, S. A. Different screw press feed rates on extraction efficiency and quality of passion fruit seed oil. **Ciência Rural**, v. 44, n. 7, p. 1312 - 1318, 2014.
- XAVIER, W. K. S.; MEDEIROS, B. J.; LIMA, C. S.; FAVACHO, H. A.; DE AGUIAR ANDRADE, E. H.; NEYVA, R.; ARAÚJO, M. Topical anti-inflammatory action of *Caryocar villosum* oil (Aubl) Pers. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, v. 1, n. 3, p. 62, 2011.
- YEE, K. F.; TAN, K. T.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. Life cycle assessment of palm biodiesel: Revealing facts and benefits for sustainability. **Applied Energy**, v. 86, suplemento 1, p. S189 - S196, 2009.
- YUNOS, N. S. H. M.; BAHARUDDIN, A. S.; YUNUS, K. F. M.; HAFID, H. S.; BUSU, Z., MOKHTAR, M. N.; SULAIMAN, A.; MD SOM, A. The physicochemical characteristics of residual oil and fibers from oil palm empty fruit bunches. **BioResources.com**, v. 10, p. 14 - 29, 2015.
- ZABETI, M., DAUD, W. H. A. W.; AROUA, X, M. K., Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 70 - 77, 2009.

## 8 ANEXOS

### 8.1 ANEXO I – Artigo “Validation of a High Pressure Semi-Batch Reactor: Transesterification of Soybean Oil Using Methanol”

# Food Science and Technology

Ciência e Tecnologia de Alimentos

## Validation of a High Pressure Semi-Batch Reactor: Transesterification of Soybean Oil Using Methanol

Journal:	<i>Food Science and Technology (Campinas)</i>
Manuscript ID	Draft
Manuscript Type:	Original Article
Keyword:	Validation, Autoclave, Transesterification, High-Pressure Reaction, Supercritical Conditions

SCHOLARONE™  
Manuscripts

1  
2  
3 1 **Topic Relevance:** The main goal of this manuscript is to validate a semi-batch reactor  
4  
5 2 through a process of transesterification using soybean oil, methanol and supercritical  
6  
7 3 carbon dioxide as a catalyst. Using this technology, it was possible to obtain a yield of  
8  
9 4 biodiesel production of 95.19% in only ten minutes of reaction. This validation is  
10  
11 5 important to the next processes that can be carried out in this reactor. The paper is  
12  
13 6 submitted as an original and inedited paper. All authors have read and approved this  
14  
15 7 manuscript version.  
16  
17  
18  
19  
20  
21 8

## 9 Validation of a High Pressure Semi-Batch Reactor : 10 Transesterification of Soybean Oil Using Methanol

### 11 1. Introduction

12 Nowadays, the need for renewable energy sources increases everyday due to the  
13 greater demand for petroleum products, which are not renewable and tends to be more  
14 expensive in the future. Another aspect of these products is that they produce a lot of  
15 harmful composites, such as carbon monoxide, nitrogen oxides and sulfur oxides.  
16 Therefore, attention has been focused on developing renewable, biodegradable or  
17 alternate fuels, such as biodiesel, to replace the petroleum based fuels for transport  
18 vehicles (Fukuda et al., 2001; Gopinath et al., 2009; Javidialesaadi & Raeissi, 2013).

19 Biodiesel is the result of the transesterification of triglycerides in vegetable oils  
20 or animal fats. It works as an alternative fuel for compression-ignition engines. Since  
21 the transesterification reaction needs a short-chain alcohol, methanol and ethanol are the  
22 most used (Bunyakiat et al., 2006; Ali et al., 2013).

1  
2  
3  
4 23 At first, the transesterification is a reversible reaction (Figure 1). However, the  
5  
6 24 glycerol formed is immiscible in biodiesel, greatly reducing the extent of the reverse  
7  
8 25 reaction. The miscibility of glycerol in the biodiesel is a factor favoring the yield of  
9  
10 26 reaction; however, the possibility of forming stable emulsions, in certain cases, may  
11  
12 27 require a long period of rest for phase separation of biodiesel and glycerol (Atadashi et  
13  
14  
15 28 al., 2011; Lourenço et al., 2009).

16  
17 29 In the biodiesel production with base catalysts, besides the transesterification  
18  
19 30 reactions, saponification of the alkyl esters may also occur, or of triglycerides  
20  
21 31 themselves by basic hydrolysis. The saponification is the formation of soap, i.e., salts of  
22  
23 32 fatty acids, which can also occur due to a high content of free fatty acids in oils or fats.  
24  
25 33 The use of these raw materials is possible for the production of biodiesel, however,  
26  
27 34 changes in the reaction procedure must be done due to the presence of water or high  
28  
29 35 levels of free fatty acids. The soap formation involves three problems: this reaction  
30  
31 36 consumes the base employed in catalyzing the transesterification reaction; it causes an  
32  
33 37 increase in viscosity or formation of gels that interferes in the reaction and the presence  
34  
35 38 of soap in the reaction mixture stabilizes the biodiesel/glycerol emulsion. There is also a  
36  
37 39 technical problem related to the use of biodiesel with high soap content: damage to the  
38  
39 40 engine due to fouling and corrosion (VanGerpen, 2009; Ma & Hanna, 1999; Meher et  
40  
41 41 al., 2006).

42  
43 42 The production of biodiesel may involve the use of catalysts: acids but mostly  
44  
45 43 bases (hydroxide or sodium alkoxide or potassium). It has the advantage of being  
46  
47 44 carried out at room temperature and still be faster than the transesterification catalyzed  
48  
49 45 by acids, which needs to be performed at elevated temperatures (170 °C) (Rinaldi et al.,  
50  
51 46 2007; Vicente et al., 2004).  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

1  
2  
3  
4 47 The supercritical transesterification method for biodiesel production has been  
5  
6 48 studied by many authors such as Dermibas (2005); Sawangkeaw et al. (2011) and  
7  
8 49 Ngamprasertsith et al. (2014). According to Marulanda (2012), this process has the  
9  
10 50 advantage of promoting fast transesterification reactions of triglycerides and immediate  
11  
12 51 esterification of free fatty acids without the excessive formation of glycerol and no need  
13  
14  
15 52 of a catalyst. It also forms an homogeneous phase at supercritical conditions of the  
16  
17 53 alcohol and triglycerides mixture.

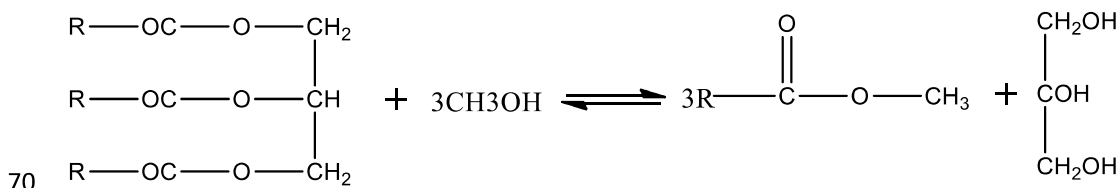
18  
19  
20 54 The type of reactor used in transesterification processes is also a very  
21  
22 55 important factor to consider. Authors such as Spallina et al. (2017) and Pret et al. (2015)  
23  
24 56 worked with the design, modeling and validation of reactors. Mjalli et al. (2009), in  
25  
26 57 turn, dealt with the developing and validation of a transesterification reactor control  
27  
28 58 system. According to Kern & Shastri (2015), this process can be carried out in a  
29  
30 59 continuous or batch reactor, but the batch process is often preferred because of its  
31  
32 60 flexibility and accommodation of various types of raw materials, composition, and  
33  
34 61 quantity, thus making possible to satisfy specific product requirements. Lim & Lee  
35  
36 62 (2011) and Goreishi & Moein (2013) also used batch reactors to transesterificate  
37  
38 63 vegetable oils using methanol in supercritical conditions, obtaining high yields of fatty  
39  
40 64 acid methyl esters.

41  
42  
43  
44  
45  
46 65 In this context, this study aimed at the transesterification of soybean oil in  
47  
48 66 methanol under supercritical conditions in the presence of carbon dioxide in order to  
49  
50 67 investigate the conversion of the soybean oil into methyl esters.

51  
52  
53 68

54  
55  
56 69 Triglyceride Alcohol Alkyl Esters Glycerol





71 Figure 1. Overall scheme of a generic triglyceride transesterification with methanol

## 73 2. Materials and Methods

### 74 2.1 Equipment Description

75 The equipment description is in the form of appendix at the end of the references  
76 section.

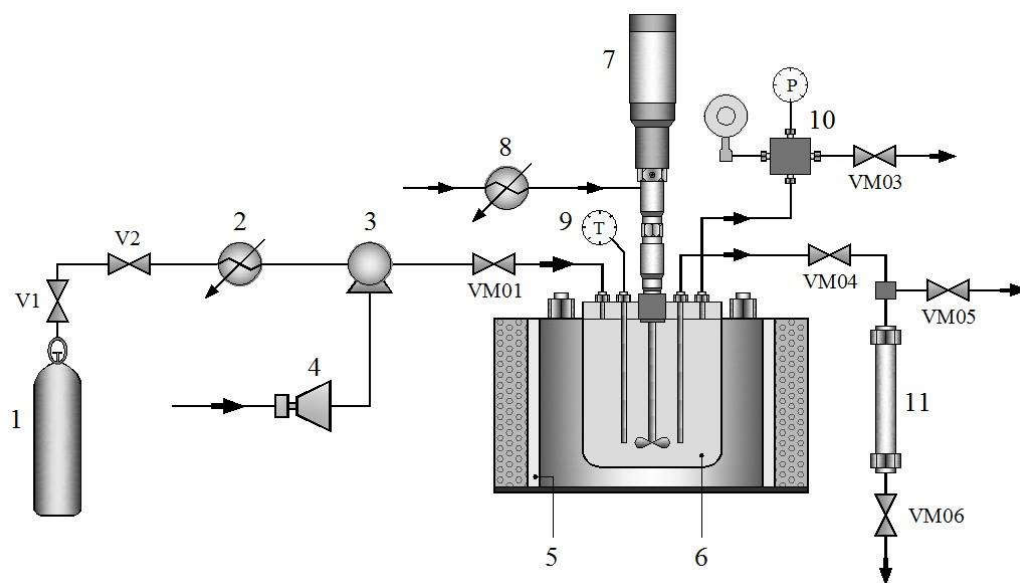
### 77 2.1 Materials

78 For the transesterification process, commercial refined soybean oil (LISA,  
79 Brazil), obtained in a supermarket in Belem/Para/Brazil was used as the vegetable oil.  
80 The alcohol used was Methanol (99.9% purity, TEDIA, USA). The co-solvent used was  
81 carbon dioxide (99.9% purity, White Martins, Brazil).

### 83 2.2 Transesterification Method

84 The supercritical transesterification reaction of soybean oil with methanol  
85 (99.9% purity, TEDIA, USA) and CO<sub>2</sub> (99.9% purity, White Martins, Brazil) was  
86 performed in the system shown in Figure 2. The reactor (Autoclave - 2777 1000, Top  
87 Industrie, France) has a cylindrical autoclave with a capacity of 100 ml. To the  
88 equipment is coupled a magnetic stirrer that has a cooling system, a thermocouple  
89 (Model TKA 15 x 20 HMP, Erciat, France), a CO<sub>2</sub> supply system and a sample  
90 collection system with approximately 8 ml. For the study, a molar ratio of 1:24 (oil:  
91 alcohol), rotation of 700 rpm, pressure of 280 bar, temperature of 130 °C and heating

1  
2  
3  
4 92 rate of approximately 4 °C/min was used. After stabilization of the selected temperature  
5  
6 93 and pressure, the CO<sub>2</sub> inlet valve was opened so that there was no influence of  
7  
8 94 temperature on the system pressure (autogenous pressure). After the reaction time (10  
9  
10 95 minutes), the sample (Figure 3) was collected and centrifuged (Multifuge X1R-N / S  
11  
12 96 41464410, ThermoElectron Led GMBH, USA) at 10,000 rpm for 15 minutes to separate  
13  
14  
15 97 the water and glycerin formed.



18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37 98  
38  
39 99 **Figure 2.** Schematic representation of the system used for methanolic transesterification  
40  
41 100 of soybean oil. 1. CO<sub>2</sub> tank; 2. Cooling bath; 3. Pump; 4. Compressor; 5. Heating collar;  
42  
43 101 6. Autoclave; 7. Magnetic stirrer; 8. Cooling bath; 9. Thermocouple; 10. Safety head  
44  
45 102 and rupture disc; 11. Sampler; V1-V2 / VM01-VM06 Flow control valves.

### 103 2.3 Analysis of the methyl esters obtained

104  
105 The fatty acid methyl esters were analyzed as described in the literature (Xavier  
106  
107 et al., 2011) by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), using a QP 2010  
108  
109 Shimadzu system equipped with an AOC-20i auto injector, Rtx-5MS silica capillary  
110  
111 column (30 m x 0.25 mm, film thickness of 0.25 μm) at temperatures ranging from 100  
112  
113 °C to 280 °C, with a gradient of 4 °C/min and injector temperature of 100 °C; helium as

1  
2  
3  
4 109 carrier gas at a flow rate of 1.2 mL/min (measured at 100 °C), The injector was of  
5  
6 110 splitless injection, with 0.1 µL of a transesterified solution; programmed temperature of  
7  
8 111 100°C-280°C with a gradient of 5°C/min. The quadrupole filter scanned from 39 to 550  
9  
10 112 Daltons once every second. The ionization was acquired by the electron impact  
11  
12 113 technique with energy of 70 eV. Each chemical component was identified by comparing  
13  
14 114 their mass spectra with those in the literature (Adams, 2007) and on the NIST database  
15  
16 115 (Stein, 2011).

## 116 2.4 Yield of biodiesel production

117 The yield of biodiesel production was calculated based on the fatty acid methyl  
118 esters (FAME) analyzed by GC (Baroutian et al., 2010):

$$119 \text{ Yield (\%)} = \frac{(\text{weight of biodiesel produced}) \times \text{total wt\% of FAME}}{\text{weight of oil}} \times 100 \quad (1)$$

120

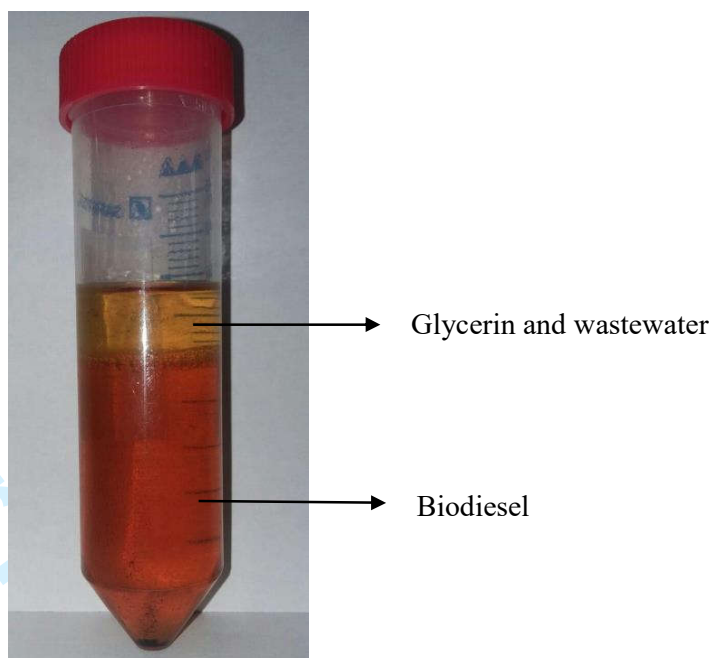
## 121 3. Results and Discussion

### 122 3.1 Influence of molar ratio

123 Molar ratio of alcohol to oil is one of the most significant factors that affect the  
124 conversion efficiency, yield of biodiesel and production cost (Musa, 2016). Since  
125 transesterification is an equilibrium reaction, the excess of methanol was used in order  
126 to shift the equilibrium to the right and produce more methyl esters as result of the  
127 reaction. Higher molar ratios of methanol to oil also result in a more efficient  
128 transesterification reaction, due to the increased contact area between methanol and  
129 triglycerides (Cao et al., 2005).

130 Some authors such as Van Kasteren & Nisworo (2007), Baroutian et al. (2010)  
131 and Wang et al. (2012) conducted the transesterification reactions using excess alcohol  
132

1  
2  
3  
4 132 and molar ratio of methanol to oil of 24:1, which was the same proportion used in this  
5  
6 133 work. At this ratio, all of them presented high yields of biodiesel produced (over 90%).  
7  
8



134  
135 Figure 3. Sample obtained by supercritical transesterification of soybean oil with  
136 methanol and CO<sub>2</sub>. Source: Authors.  
137

### 138 3.2 Yield of fatty acids methyl esters

139 In figure 3, it's possible to see the result of the transesterification process, with a  
140 low amount of wastewater and glycerin. The biodiesel yield obtained (Eq. 1) was high  
141 and equal to 95.19%, which was close to the results found in the literature. According to  
142 Shin et al. (2013), in the supercritical transesterification reaction, the purification of  
143 products is much simpler, since low amount of unwanted compounds is generated, and  
144 high biodiesel yield is reached in a very short time. Thus, the technique with  
145 supercritical methanol is considered more economically viable than the use of  
146 conventional catalytic reactions.

147 Regarding the rate of methyl ester conversion, in the sample of oil transesterified  
148 with methanol using supercritical CO<sub>2</sub>, it is observed (Table 1) that the highest

1  
2  
3  
4 149 concentration is of linoleate, followed by methyl hexadecanoate, oleic acid methyl ester  
5  
6 150 and methyl stearate (41.92%), (18.07%), (7.67%) e (7.2%), respectively. In general  
7  
8 151 terms, 10 compounds were identified; together they represent 81.41% of the  
9  
10 152 components present after the transesterification of the soybean oil.

11  
12 153 **Table 1.** Compounds identified in the fixed oil of soybean methanol using supercritical  
13  
14  
15 154 CO<sub>2</sub>, obtained by gas chromatography coupled to mass spectrometry

RT	RI	Fatty acid esters	wt (%)
5.325	1114	Methyl octanoate	1.22
11.000	1323	Decadienal<2E,4E->	0.62
26.258	1725	Tetradecanoate<methyl->	1.12
34.017	1945	Methyl hexadecanoate	19.07
35.467	1989	Hexadecanoicacid<n-	0.02
39.100	2102	Linoleate <methyl->	41.92
40.325	2141	Oleic acid methyl ester	7.67
40.675	2153	Methyl stearate	7.2
45.183	2303	11-Eicosenoic acid, methyl ester	1.27
51.483	2531	Docosanoate<methyl->	1.3
Total			81.41

16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33 155 \*RT: Retention time; \*\*RI: Retention Index.

34  
35 156 In recent article, regarding production of biodiesel from vegetable matrix,  
36  
37  
38 157 Xavier et al. (2011) obtained the compounds methyl hexadecanoate (32%), methyl  
39  
40 158 octadecanoate (29%) and methyl (E)-octadecanoate (29%) of *Caryocar villosum* (Aubl.)  
41  
42 159 Pers, in higher concentration after the synthesis with methanol, under normal conditions  
43  
44  
45 160 of temperature and pressure. Of these components, only methyl hexadecanoate was  
46  
47 161 identified in the present work in a lower concentration.

### 50 162 3.3 Effect of the use of supercritical CO<sub>2</sub>

51  
52  
53 163 The synthesis of biodiesel using supercritical fluid is demonstrated in several  
54  
55 164 articles (Varma et al., 2010; Anikeev & Yakovleva, 2013; Tsai et al., 2013). The use of  
56  
57 165 supercritical CO<sub>2</sub> can affect the kinetic behavior of the transesterification reaction. This  
58  
59 166 may occur due to the increase of alcohol solubility in the oil phase (Galia et al., 2011).  
60

1  
2  
3 167 It is reported that the methylation of fixed oils using supercritical fluid may be a viable  
4  
5 168 alternative for the production of biodiesel from different plant matrices (Chen et al.,  
6  
7  
8 169 2010; Soh & Zimmerman, 2011).  
9

10  
11 170

#### 14 171 4. Conclusion

16  
17 172 The apparatus used in this work was appropriate for what was proposed. The  
18  
19 173 biodiesel production from commercial soybean oil takes only 10 minutes in non-  
20  
21 174 catalytic, supercritical conditions, at ratio of raw material to methanol of 1:24 and at 130  
22  
23 175 °C. The yield of biodiesel produced was 95.19% and the yield of fatty acid methyl esters  
24  
25 176 was 81.41%, being linoleate the major component. The result of the transesterification  
26  
27 177 process had a minimum of unwanted compounds, which means that the process with  
28  
29 178 supercritical methanol is considered economically viable, since it does not need the use  
30  
31 179 of conventional catalysts.  
32  
33

34  
35 180

36  
37 181

38  
39 182

40  
41 183

#### 42 184 References

43  
44 185

45  
46 186 Adams, R.P. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass  
47  
48 187 Spectroscopy. 4th ed. Carol Stream, IL, USA: Allured Publishing Corporation; (2007).  
49  
50 188 2007.

51  
52 189 Ali, M. H., Mashud, M., Rubel, M. R., & Ahmad, R. H. (2013). Biodiesel from Neem  
53  
54 190 oil as an alternative fuel for Diesel engine. *Procedia Engineering*, 56, 625-630.  
55  
56  
57  
58  
59  
60

- 1  
2  
3  
4 191 Anikeev, V. I., & Yakovleva, E. Y. (2013). Biodiesel synthesis from vegetable oils with  
5 192 supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, 77, 100-102.  
6  
7  
8 193 Atadashi, I. M., Aroua, M. K., & Aziz, A. A. (2011). Biodiesel separation and  
9 194 purification: a review. *Renewable Energy*, 36(2), 437-443.  
10  
11  
12 195 Baroutian, S., Aroua, M. K., Raman, A. A. A., & Sulaiman, N. M. N. (2010). Potassium  
13 196 hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of  
14 197 palm oil. *Fuel Processing Technology*, 91(11), 1378-1385.  
15  
16  
17  
18 198 Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R., & Ngamprasertsith, S. (2006). Continuous  
19 199 production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical  
20 200 methanol. *Energy & Fuels*, 20(2), 812-817.  
21  
22  
23  
24 201 Cao, W., Han, H., & Zhang, J. (2005). Preparation of biodiesel from soybean oil using  
25 202 supercritical methanol and co-solvent. *Fuel*, 84(4), 347-351.  
26  
27  
28  
29 203 Chen, C. H., Chen, W. H., Chang, C. M. J., Lai, S. M., & Tu, C. H. (2010). Biodiesel  
30 204 production from supercritical carbon dioxide extracted *Jatropha* oil using subcritical  
31 205 hydrolysis and supercritical methylation. *The Journal of Supercritical Fluids*, 52(2),  
32 206 228-234.  
33  
34  
35  
36  
37 207 Demirbas, A. (2005). Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-  
38 208 catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in*  
39 209 *energy and combustion science*, 31(5), 466-487.  
40  
41  
42  
43 210 Fukuda, H., Kondo, A., & Noda, H. (2001). Biodiesel fuel production by  
44 211 transesterification of oils. *Journal of bioscience and bioengineering*, 92(5), 405-416.  
45  
46  
47  
48 212 Galia, A., Scialdone, O., & Tortorici, E. (2011). Transesterification of rapeseed oil over  
49 213 acid resins promoted by supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical*  
50 214 *Fluids*, 56(2), 186-193.  
51  
52  
53  
54 215 Ghoreishi, S. M. & Moein, P. (2013). Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via  
55 216 transesterification reaction in supercritical methanol. *The Journal of Supercritical*  
56 217 *Fluids*, 76, 24-31.  
57  
58  
59  
60

- 1  
2  
3 218 Gopinath, A., Puhan, S. & Nagarajan, G. (2009). Theoretical modeling of iodine value  
4 and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition. *Renewable*  
5 *Energy*, 34(7), 1806-1811.  
6  
7  
8  
9 221 Javidialesaadi, A., &Raeissi, S. (2013). Biodiesel production from high free fatty acid-  
10 content oils: experimental investigation of the pretreatment step. *APCBEE Procedia*, 5,  
11 474-478.  
12  
13  
14  
15 224 Kern, R. & Shastri, Y. (2015). Advanced control with parameter estimation of batch  
16 transesterification reactor. *Journal of Process Control*, 33, 127-139.  
17  
18  
19  
20 226 Lim, S. & Lee, K. T. (2011). Effects of solid pre-treatment towards optimizing  
21 supercritical methanol extraction and transesterification of *Jatropha curcas* L. seeds for  
22 the production of biodiesel. *Separation and purification technology*, 81(3), 363-370.  
23  
24  
25  
26 229 Lourenço, L. M., &Stradiotto, N. R. (2009). Determination of free glycerol in biodiesel  
27 at a platinum oxide surface using potential cycling technique. *Talanta*, 79(1), 92-96.  
28  
29  
30  
31 231 Ma, F. & Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource*  
32 *technology*, 70(1), 1-15.  
33  
34  
35 233 Marulanda, V. F. (2012). Biodiesel production by supercritical methanol  
36 transesterification: process simulation and potential environmental impact  
37 assessment. *Journal of Cleaner Production*, 33, 109-116.  
38  
39  
40  
41 236 Meher, L. C., Sagar, D. V., &Naik, S. N. (2006). Technical aspects of biodiesel  
42 production by transesterification—a review. *Renewable and sustainable energy*  
43 *reviews*, 10(3), 248-268.  
44  
45  
46  
47 239 Mjalli, F. S., Kim San, L., Chai Yin, K., & Azlan Hussain, M. (2009). Dynamics and  
48 control of a biodiesel transesterification reactor. *Chemical Engineering &*  
49 *Technology*, 32(1), 13-26.  
50  
51  
52  
53 242 Musa, I. A. (2016). The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on  
54 biodiesel production using transesterification process. *Egyptian Journal of*  
55 *Petroleum*, 25(1), 21-31.  
56  
57  
58  
59  
60



- 1  
2  
3  
4 245 Ngamprasertsith, S., Laetoheem, C. E., &Sawangkeaw, R. (2014). Continuous  
5 246 production of biodiesel in supercritical ethanol: a comparative study between refined  
6  
7 247 and used palm olein oils as feedstocks. *Journal of the Brazilian Chemical*  
8  
9 248 *Society*, 25(9), 1746-1753.
- 10  
11 249 Pret, M. G., Ferrero, D., Lanzini, A., & Santarelli, M. (2015). Thermal design, modeling  
12  
13 250 and validation of a steam-reforming reactor for fuel cell applications. *Chemical*  
14  
15 251 *Engineering Research and Design*, 104, 503-512.
- 16  
17  
18 252 Rinaldi, R., Garcia, C., Marciniuk, L. L., Rossi, A. V., &Schuchardt, U. (2007). Síntese  
19  
20 253 de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química  
21  
22 254 geral. *Química Nova*.
- 23  
24 255 Sawangkeaw, R., Bunyakiat, K., &Ngamprasertsith, S. (2011). Continuous production  
25  
26 256 of biodiesel with supercritical methanol: optimization of a scale-up plug flow reactor by  
27  
28 257 response surface methodology. *Fuel processing technology*, 92(12), 2285-2292.
- 29  
30 258 Shin, H. Y., Ryu, J. H., Bae, S. Y., & Kim, Y. C. (2013). Biodiesel production from  
31  
32 259 highly unsaturated feedstock via simultaneous transesterification and partial  
33  
34 260 hydrogenation in supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, 82, 251-  
35  
36 261 255.
- 37  
38 262 Soh, L., & Zimmerman, J. (2011). Biodiesel production: the potential of algal lipids  
39  
40 263 extracted with supercritical carbon dioxide. *Green Chemistry*, 13(6), 1422-1429.
- 41  
42  
43 264 Spallina, V., Marinello, B., Gallucci, F., Romano, M. C., & Annaland, M. V. S. (2017).  
44  
45 265 Chemical looping reforming in packed-bed reactors: modelling, experimental validation  
46  
47 266 and large-scale reactor design. *Fuel Processing Technology*, 156, 156-170.
- 48  
49 267 Stein, S. E. (2011). NIST 11 mass spectral library.[online database]; v  
50  
51 268 2.0:[NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library and NIST Mass Spectral Search Program].
- 52  
53  
54 269 Tsai, Y. T., Lin, H. M., & Lee, M. J. (2013). Biodiesel production with continuous  
55  
56 270 supercritical process: non-catalytic transesterification and esterification with or without  
57  
58 271 carbon dioxide. *Bioresource technology*, 145, 362-369.
- 59  
60

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

- 272 Van Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel processing*  
273 *technology*, 86(10), 1097-1107.
- 274 Van Kasteren, J. M. N., & Nisworo, A. P. (2007). A process model to estimate the cost  
275 of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical  
276 transesterification. *Resources, Conservation and Recycling*, 50(4), 442-458.
- 277 Varma, M. N., Deshpande, P. A. & Madras, G. (2010). Synthesis of biodiesel in  
278 supercritical alcohols and supercritical carbon dioxide. *Fuel*, 89(7), 1641-1646.
- 279 Vicente, G., Martinez, M., & Aracil, J. (2004). Integrated biodiesel production: a  
280 comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresourcetechnology*, 92(3),  
281 297-305.
- 282 Wang, J. X., Chen, K. T., Wen, B. Z., Liao, Y. H. B., & Chen, C. C. (2012).  
283 Transesterification of soybean oil to biodiesel using cement as a solid base  
284 catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(2), 215-219.
- 285 Xavier, W. K. S., Medeiros, B. J., Lima, C. S., Favacho, H. A., de Aguiar Andrade, E.  
286 H., Neyva, R., & Araújo, M. (2011). Topical anti-inflammatory action of  
287 *Caryocarvillosum* oil (Aubl) Pers. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 1(3), 62.

*Appendix*

**EQUIPMENT DESCRIPTION**

**1. AUTOCLAVE CHARACTERISTICS**

**1.1 Technical datasheet and marking**

Table 1 shows specifications such as brand, model, size and operating range of pressure and temperature.

**Table 1.** Autoclave characteristics

<b>Manufacturer</b>	Top Industrie
<b>Description</b>	Autoclave
<b>Type</b>	Autoclave (2777 1000)
	Off Category according to PED 97/23 ( $v < 0,1$ L)
	Serial Number - 2986
<b>Year of Manufacture</b>	2015
<b>Production Site</b>	FR – 77 013 VAUX LE PENIL
<b>Selected design method</b>	CODAP 2005 Division 2 + Rev. 09/07 and 03/09
<b>Evaluation procedure</b>	A Module
<b>Dimensions</b>	Ø 128 x 152 mm
<b>Internal Volume (V)</b>	0,095 L

<b>Operating Pressure (PU)</b>	300 bar
<b>Maximum Allowable Pressure (PS)</b>	400 bar
<b>Pressure Test (PT)</b>	667 bar
<b>Operating Temperature (TU)</b>	10 °C to 350 °C
<b>Design Temperature (TS)</b>	10 °C to 400 °C

<b>Material</b>	<b><u>Drawing</u></b>
Body: 1.4571 according to NF EN 10272	2777 1020
Plate: 1.4571 according to NF EN 10272	2777 1013
Ring: 1.4980 according to NF EN 10269	2777 1012
Nut: 1.4980 according to NF EN 10269	2777 1010
<b>Type of fluid</b>	Group 1

9

10

## 11 **1.2 General characteristics:**

12

13 Figure 1 shows the autoclave in its structural frame coupled to the gas supply  
 14 system and stirrer with water for its cooling system. Table 2 shows the dimensions of  
 15 the structure with the autoclave.

16



**Figure 1.** Frame with autoclave. Source: Authors

**Table 2.** Measures of the frame with autoclave

Magnitude	Approximate size
Width(mm)*	510
Height(mm)	850
Depth (mm)	420

\*(not including the 4 ground fixing squares)

## 2. DESIGN

### 2.1 Control cabinet

1  
2  
3 27 From the control cabinet (Figure 2), it's possible to do: i. reading and regulation  
4  
5 28 of the stirring speed; ii. temperature reading and regulation; iii. pressure reading; iv.  
6  
7 29 flow measurement; v. emergency stop button.  
8  
9  
10  
11 30



12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32 **Figure 2.** Control cabinet. Source: Authors  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

The control cabinet has the following features:

- Electrical supply: 230 VAC / 50-60 Hz / 16 A
- Maximum power: 3000 W

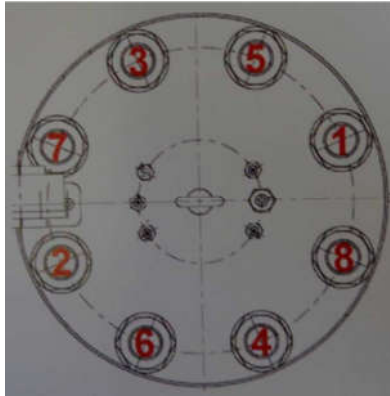
### 3. ASSEMBLY OF THE AUTOCLAVE:

1  
2  
3 41 For correct assembly of the autoclave it is necessary to perform the following  
4  
5 42 procedures:

- 6  
7  
8 43 • Check the property of the surfaces receiving the seal;  
9  
10 44 • Pull of the seal and clean it;  
11  
12 45 • Check the property of the threads on the body and the ring;  
13  
14 46 • Put if possible high temperature grease on the threads;  
15  
16 47 • The liquid should never completely fill the autoclave;  
17  
18 48 • Close the autoclave and tighten with the torque wrench showed in Figure 3  
19  
20 (Facom/nS.306A100 + extension S.210 + socket Hex 24mm S.24H), in cross  
21  
22 49 with tightening torque 20 N.m, then tightening torque 50 N.m (see Figure 4 for  
23  
24 50 the detail of tightening in cross);  
25  
26 51  
27  
28 52 • Make, if possible, a tightness test at room temperature;  
29  
30 53 • Mount the insulating mantle on the top of the autoclave.  
31  
32  
33  
34 54



56 **Figure 3.** Torque wrench to close the autoclave. Source: Authors



58

59 **Figure 4.** Detail of tightening in cross to correctly close the autoclave. Source: Authors

60

61 Observation: Never scratch contact surfaces from body or plate with a metal object,  
62 above all the effective cover area of gaskets. Never loosen or tighten up connections  
63 under pressure.

64

65

#### 66 **4. OPERATING OF THE AUTOCLAVE AND CONTROL CABINET -** 67 **STANDARD OPERATING PROCEDURES (SOP'S)**

68

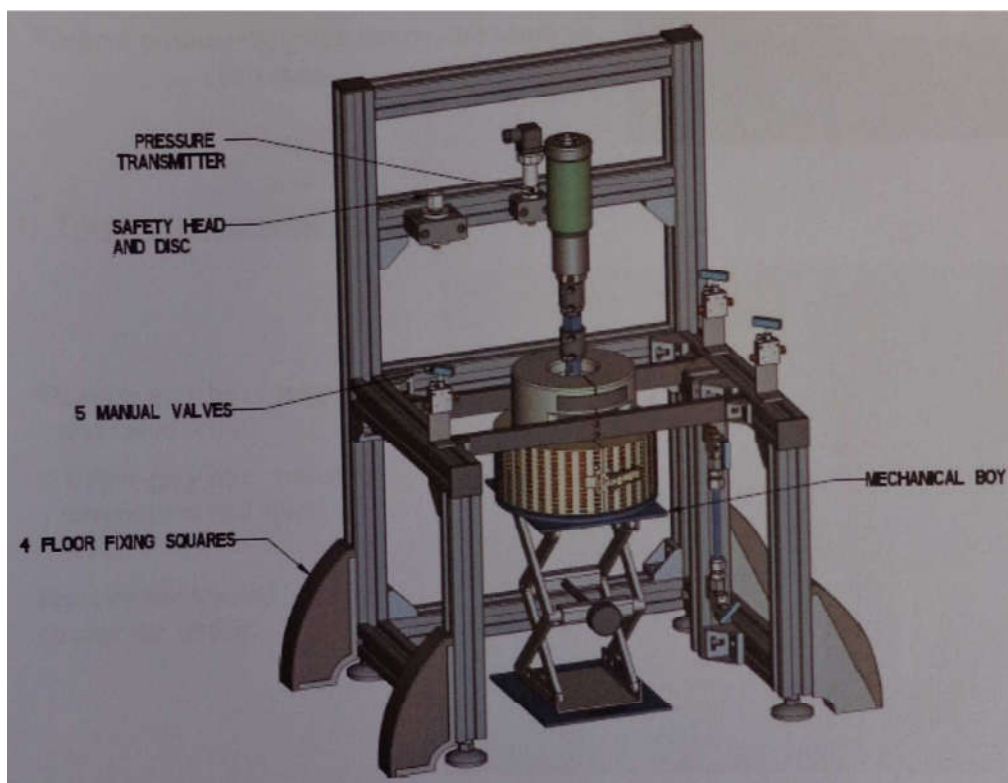
##### 69 **4.1 Details of the autoclave**

70

71 The figure 5 shows the location of the pressure transmitter, the safety head and disc,  
72 the manual valves, the mechanical boy and the floor fixing squares.

73





74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83

**Figure 5.** Details of the autoclave. Source: Authors

#### 4.2 Use of the control cabinet

To use the control cabinet is required: i. powering of box by the master switch on the rear side (Figure 6.a); ii. start of the general by the green button “I” (Figure 6.b) without pushing the green button, the warm up can’t start.



84

85 **Figure 6.** Back part (a) and front part of the control cabinet (b). Source: Authors

86

#### 87 **4.2.1 Touchscreen general screen**

88

89 The screen presents two main boxes for controlling of temperature and speed

90 (Figure 7):

- 91 • Upper-grey box: measured temperature and speed. It's necessary to press on the
- 92 wanted box no change the settings (“A.1”);
- 93 • Lower grey box: temperature and speed setting (“A.2”).

94

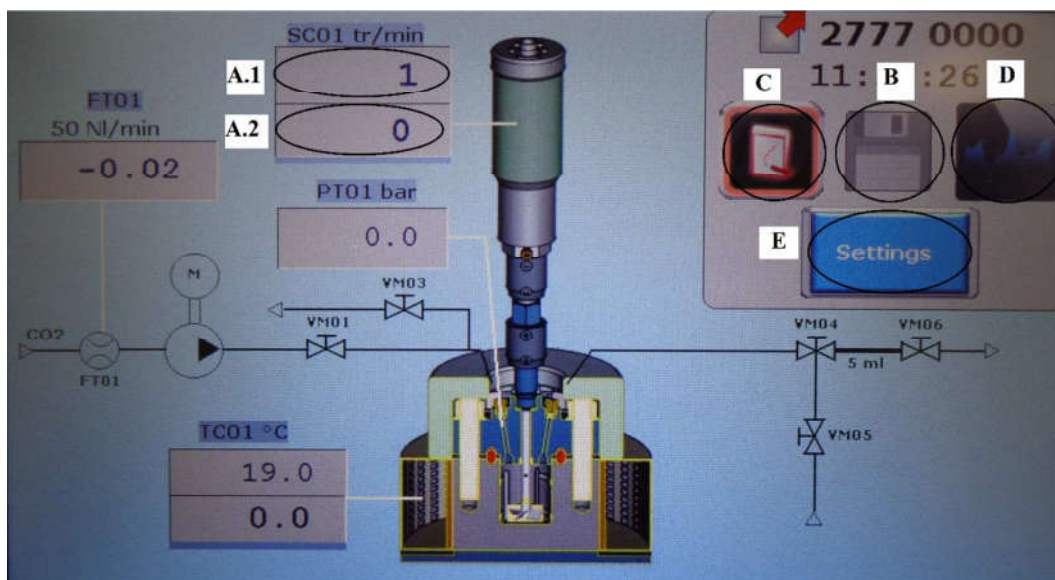


Figure 7. Touchscreen cabinet control. Source: Authors

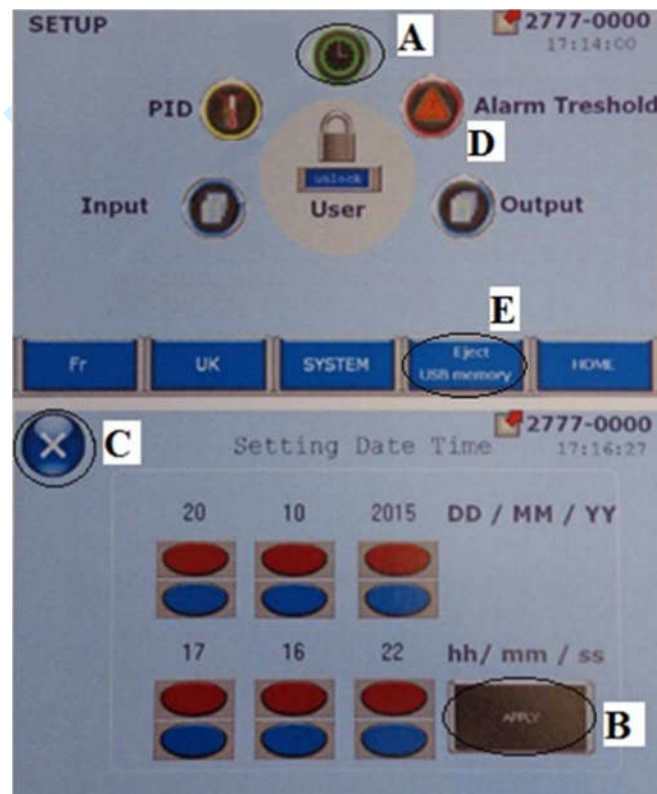
#### Notes:

- To save the data, insert the USB key before the beginning of test to begin the recording of the test data (USB connection beside the box) – No data storage without USB key.
- Press on “B” (Figure 7) to start the recording of the temperature value;
- Press on “C” (Figure 7) to go to the “Warning screen”;
- Press on “D” (Figure 7) to go to the “Curves screen”.

#### 4.2.2 Settings Screen

Press on “Settings” (Figure 7 - “E”) on the general screen:

- 1  
2  
3 110 • Press on the wanted box to have access to the HOUR screen (Figure 8 – “A”);  
4  
5 111 • Modify the values with the boxes “+” and “-”, then validate on “B” and go back  
6  
7 112 to the general screen by pressing on “C” (Figure 8).  
8  
9  
10 113  
11  
12  
13 114



43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

115

116 **Figure 8.** Modifying some settings. Source: Authors

117  
118  
119 **4.2.3 Curves screen:**

120

121 To go to curved screen is necessary to press the "D" icon (Figure 7).

- 1  
2  
3 122 • In the graphic boxes press on the icons “A” for 30 seconds, return to box and  
4  
5 123 press on “B” for 5 seconds and return (Figure 9);  
6  
7 124 • Press the icon “Graph return” – “C” (Figure 9) to return at real-time;  
8  
9  
10 125 • To change the scale of the Min or Max values: i. press on the value to change; ii.  
11  
12 126 enter the new value on the keyboard; iii. validate by “OK”.



127  
128 **Figure 9.** Curves screen. Source: Authors

#### 129 4.2.4 Ejection of the USB key at the end of the test to get back the test curves:

- 130  
131  
132  
133 • Press on “Eject USB Memory” (Figure 8 – “E”) and wait for the flickering of  
134 the paving stone.  
135 • Storage of the data in the file DA T0000\SAMPLES\SMP0000.csv

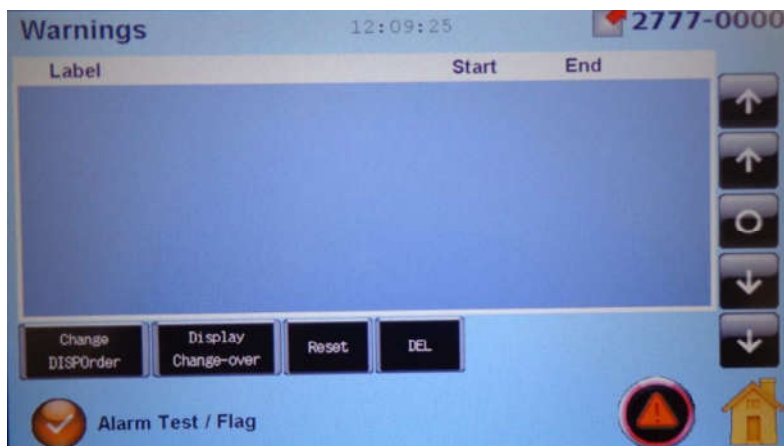
136 Note: the ejection of the USB key stops the posting of the curves on the screen

137  
138

1  
2  
3 139 **4.2.5 Warning screen**

4  
5 140

6  
7  
8 141 Press on “C” (Figure 7) to reach the screen. In this screen (Figure 10), it can be  
9  
10 142 seen information about alarm, alarm list, hours of start hour of ending. If the hour of  
11  
12 143 ending is not written, the alarm is still continuing.



144

145 **Figure 10.** Warning screen. Source: Authors

146

147

148

149 **4.2.6 Alarm Threshold**

150 To access this function press on the settings screen (Figure 8 - “D”) to reach this  
151 screen (Figure 11).

152 In this screen you can put alarm on different temperatures (right box in green)  
153 and measured temperatures (left box in blue).

154



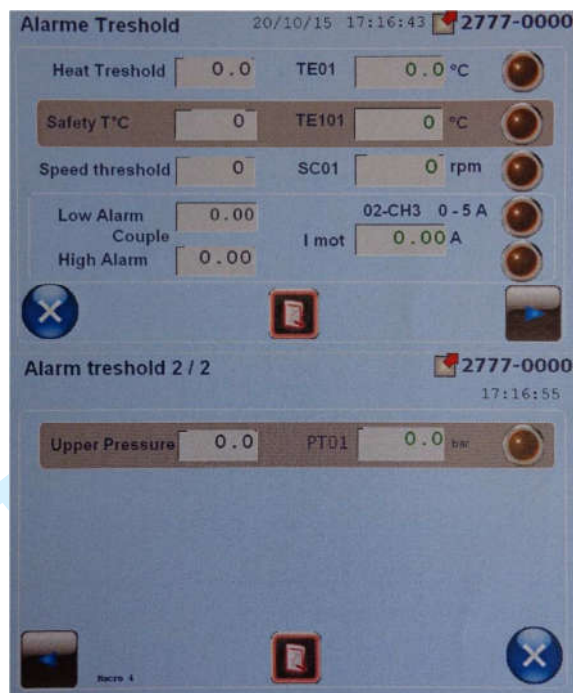


Figure 11. Alarm Threshold. Source: Authors

## 5. MAINTENANCE

### 5.1 Principles for high pressure parts:

- *Pipe connections:*
  - *Make sure that the connection is equivalent to the desired pressure;*
  - *Increase pressure by stages and check the mechanical resistance;*
  - *Never look for a leak using the hands;*
  - *Never stand in front of a connection which has just been made;*
  - *All connections shall be tested at maximum operating pressure before normal operation.*
- *Put a plug on all openings not used (circuit cleanliness).*
- *All used connections shall be referenced showing the operating pressure.*

- 1  
2  
3 169 • *List the internal connections;*  
4  
5 170 • *All connecting capillary tubes shall be fitted with a whiplash prevention system.*  
6  
7 171  
8  
9  
10 172

11  
12  
13 173 **5.2 Autoclave 2777 1000:**  
14

15 174 Before carrying out maintenance, each time check that appliance is at ambient  
16  
17 175 temperature and zero pressure using the pressure and temperature sensors located on the  
18  
19 176 appliance.  
20  
21  
22  
23 177

24  
25  
26 178 **5.2.1 Annual preventive maintenance:**  
27

- 28 179 • Check the inside and outside parts under pressure to look for any damage or  
29  
30 180 signs of corrosion.  
31  
32  
33 181 • Check the safety organ (we recommend to change the safety disc).  
34  
35 182 • Check the pressure transmitter and the temperature measure loop.  
36  
37 183

38  
39  
40 184 **5.2.2 Corrective maintenance:**  
41

- 42 185 • Check the gasket faces in the autoclave in the event of a leak, and stripe impose  
43  
44 186 a machining repairing.  
45  
46  
47 187  
48  
49 188

50  
51 189 **5.3 Maintenance expected for spare parts:**  
52

53 190  
54  
55  
56  
57 191 The designation, size, supplier and use of spare parts are shown in the table 3.  
58  
59  
60



192 **Table 3.** Spare parts

Unit	Designation	P/N	Supplier	Use
2	O-ring viton	Ø 10,82 x 1,78	Sephat or equiv.	Stirrer internal
2	O-ring viton	Ø 14 x 1,78	Sephat or equiv.	Stirrer internal
3	Bearing	604 01 40 1192N	TOP INDUSTRIE	Stirrer internal
2	O-ring	2659 2005	TOP INDUSTRIE	Stirrer/autoclave
2	Plate seal	R 18 OCTOGONAL -POUR BRIDE RT	DELTA FLUIDE	Autoclave seal
4	O'ring Viton	Ø 20,35 X 1,78	Sephat or equiv.	Water jacket seal

193

194

195 **5.4 Stirrer series 618 01 00**

196

197 **5.4.1 Bearings**

198

- 199 • If the stirrer becomes noisy and/or vibrates, the bearings must be changed.
- 200 • If the noise and/or the vibrations persist, the stirrer must be returned to our after-
- 201 sales service.
- 202 • The transversal groove on the bearing must not be in contact with the
- 203 encapsulation.

204

205

#### 206 **5.4.2 Monthly preventive tightness maintenance**

207

208 • O-ring seal marker 8: if the 'O' ring seal marker 8 is faulty, the gas leak will be  
209 canalized into the leak hole of the distance sleeve marker 2 (Figure 12). Use a  
210 bubbling product (water and soap) to control whether the O-ring is perfectly  
211 tight/fitting;

212 • Seal (between part marker 2 and flat bottom): Use a bubbling product (water and  
213 soap) directly on the connection (M20 x 150) between the stirrer and the  
214 autoclave head (Figure 12);

215 • Motor, ball bearing, magnetic coupling: no maintenance. If a problem appears,  
216 the complete stirrer must be returned to our after-sales service.

217

#### 218 **5.4.3 Annual preventive maintenance**

219 • Change the bearing and the O-ring;

220 • Check the magnetic coupling efficiency;

221 • For maximum protection, the stirrers are designed so that the compressed air or  
222 electric motor blocks and not the magnetic coupling.

223

#### 224 **5.4.4 Corrective maintenance**

225 • If the stirrer becomes too noisy or vibrate, change the bearings;

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

- 1  
2  
3 226 • If the noise still exists, the stirrer must be returned to the SAV service for  
4  
5 227 repairing.

6  
7 228

8  
9 229 Corrosion: The parts that are in contact with the fluid are made of stainless steel 1.4404  
10  
11 230 and 1.4980. No traces of corrosion should appear. If this were to happen, it would be  
12  
13 231 because the equipment was not suitable for application. It is dangerous and forbidden to  
14  
15 232 use a stirrer under such conditions.

16  
17 233

#### 21 234 **5.4.5 Dismounting**

- 22  
23  
24 235 • Disconnect the stirrer from its power or energy supply;  
25  
26 236 • Disconnect the stirrer from the autoclave;  
27  
28 237 • Unscrew and remove the screw marker 6 (Figure 12);  
29  
30 238 • Unscrew the motor-distance sleeve (marker 12) while holding the body (marker  
31  
32 239 2) and the ring marker 9; apply pressure slightly in order to defeat the attraction  
33  
34 240 of the magnetic field (Figure 12);  
35  
36 241 • Unscrew the ring number 9 while holding the body marker 12 (Figure 12);  
37  
38 242 • Pull the upper body marker 11 towards the top. Remove the stirring module;  
39  
40 243 • The central axis marker 9 (Figure 12) may now be removed from its housing;  
41  
42 244 • The bearings (marker 1) and the O-ring (marker 8) are now accessible for  
43  
44 245 checking or replacement (Figure 12).

45  
46 246

47  
48 247

#### 49 248 **5.4.6 Assembly**

1  
2  
3 249 After having thoroughly cleaned all the parts and having, if necessary, proceeded  
4  
5 250 to replace the bearings marker 1 and the seal marker 8 (Figure 12), reassemble as  
6  
7 251 follows:

- 8  
9  
10 252 • Slide the central axis marker 9 (Figure 12) into its housing and manually, make  
11  
12 253 sure that the it rotates correctly;
- 13  
14 254 • Put marker 11 (Figure 12) back into place by forcing slightly. If permitted, it is  
15  
16 255 advisable to apply a drop of lubricant such as vaseline in order to make sliding  
17  
18 256 easier on the joint;
- 19  
20 257 • Manually screw back on the part marker 12 (Figure 12). Tighten until metal  
21  
22 258 against metal contact is obtained;
- 23  
24 259 • Rescrew the screw marker 6 (Figure 12).

25  
26  
27  
28 260

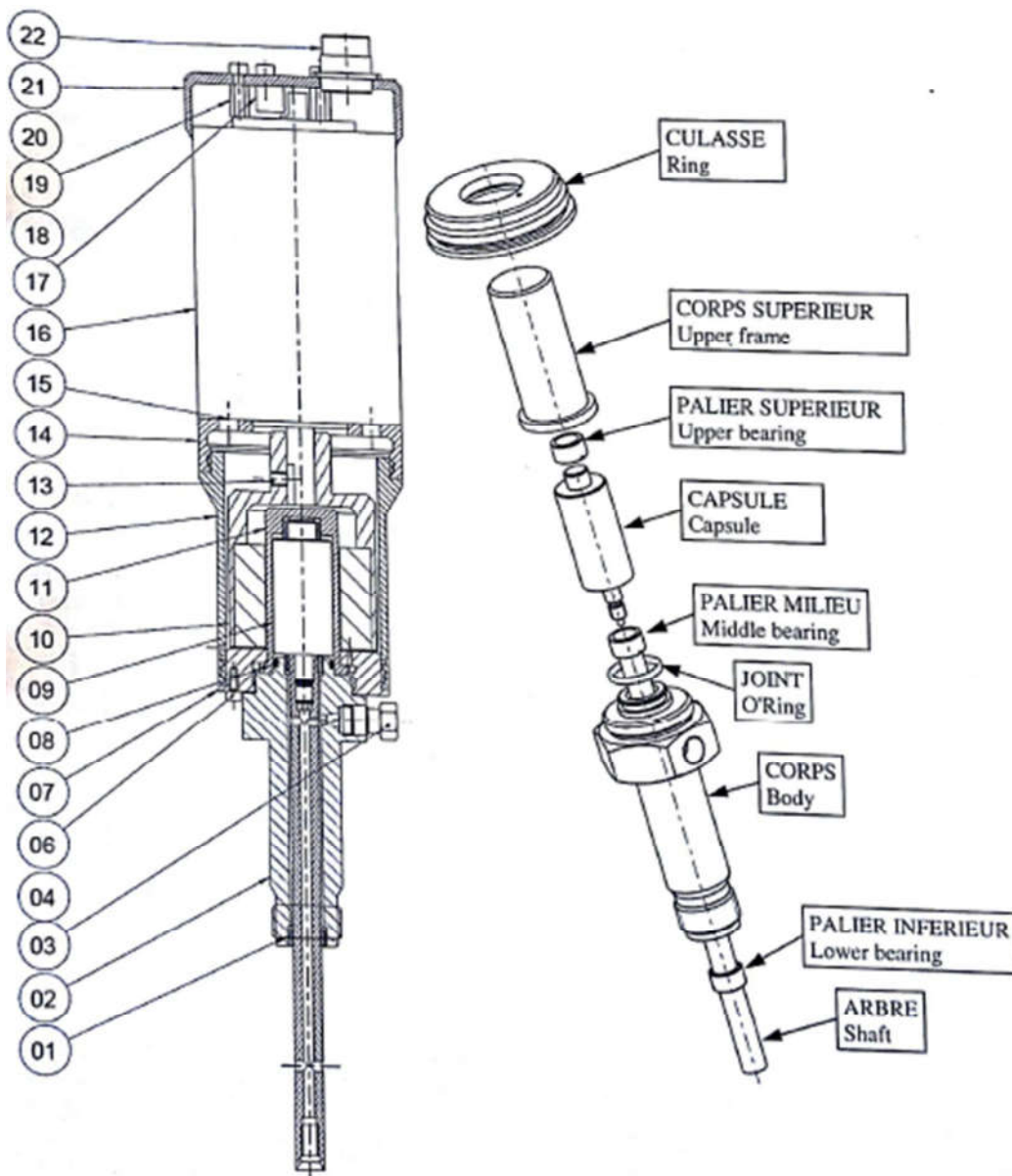
29  
30  
31 261

32  
33  
34 262

35  
36  
37 263  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

264 *Note: for the P/N of the bearings and O'ring, see the autoclave part list*

265



266

267

**Figure 12.** Stirrer's parts

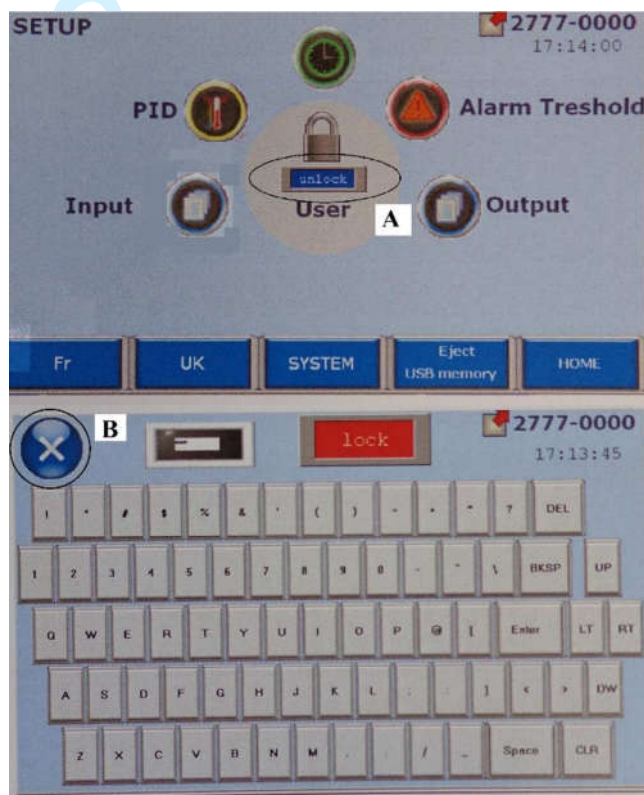
268

1  
2  
3 269 **5.5 Settings of parameters on the touchscreen:**

4  
5 270 Accessible by pressing on the button *Settings* (Figure 7 - “E”). The settings are  
6  
7 271 locked by default (“lock”). To unlock, press on the ‘unlock’ box (Figure 13 – “A”);  
8  
9 272 when the next screen appears, enter the password (TOP) and validate by “Enter” and  
10  
11 273 press on “B” (Figure 13) to go back to the *Settings screen*.

12  
13  
14  
15 274 Note: Any parameter modification must be made only by qualified person.

16  
17  
18 275



19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45 276

46  
47  
48 277 **Figure 13.** Unlocking the settings. Source: Authors

49  
50  
51 278

1  
2  
3 279 **6. Technical data**

4  
5 280 6.1 Electrical characteristics

- 6  
7  
8 281 • Power supply voltage  $V_{cc}$  (tolerated ripple  $< 5\%$ ): 10 to 60 DVC  
9  
10 282 • Permanent output current  $I_{mom}$ : 10 A  
11  
12 283 • The motor current is limited to  $I_{mom} + I_{boost}$  for 500ms then to  $I_{mom}$  for 10s  
13  
14 284 (motor overload) before being cut (motor locks up). Any current return  
15  
16 285 under the limitation resets the detection time  
17  
18 286 • Commutation frequency: 20 KHz  
19  
20  
21  
22  
23

24  
25 288 6.2 Setting Push buttons

- 26  
27 289 • **OK**: Validation or setting mode input/output  
28  
29 290 • **+** : Increase of parameterisable values  
30  
31 291 • **-** : Reduction of parameterisable values  
32  
33  
34

35 292  
36  
37 293 6.3 LED Indicator

- 38  
39 294 • Green LED: Presence of voltage  
40  
41 295 • Orange LED Steady: Clockwise rotation direction  
42  
43 296 • Orange flashing LED: Counterclockwise rotation direction  
44  
45 297 • Red LED: Fault  
46  
47  
48

49  
50 298  
51  
52 299 6.4 Temperature / Humidity

53  
54  
55  
56 300  
57  
58  
59  
60

- 1  
2  
3 301 • Operation: 0 to +45°C  
4  
5 302 • Storage: -40 to + 85°C  
6  
7 303 • Relative humidity: 20 to 80% non-condensed  
8  
9

10 304

11  
12  
13 305 The table 4 shows the parts list as well as their material and suppliers.  
14

15  
16 306 **Table 4.** Parts list  
17

<b>TOP INDUSTRIE</b>							
<b>AUTOCLAVE</b>							
<b>2777 1000</b>							
<b>PARTS LIST</b>							
<i>Rep</i>	<i>Nb</i>	<i>DESIGNATION</i>	<i>MATERI AL</i>	<i>Ref.To p</i>	<i>Ind.</i>	<i>Ref. SUPPLIER</i>	<i>SUPPLIER</i>
		MAGNETIC					
01	1	STITRRER 30 N.cm		616 01 00	D		TOP INDUSTRIE
02	2	WATER JACKET		604 99 00	C		TOP INDUSTRIE
03	1	STIRRER ADAPTER	1.4404	269 1004			TOP INDUSTRIE
04	1	STIRRER SEAL	VITON			Ø10,82x1,78	SEPHAT
05	4	1/8" HP SCREW		920 01 00			TOP INDUSTRIE
06	4	1/8" HP FERRULE		920 02 00			TOP INDUSTRIE
07	1	MANTILE INSULATOR		2777 1007	A		TOP INDUSTRIE
08	1	STIRRER SEAL WASHER	1.4404	2777 1008			TOP INDUSTRIE



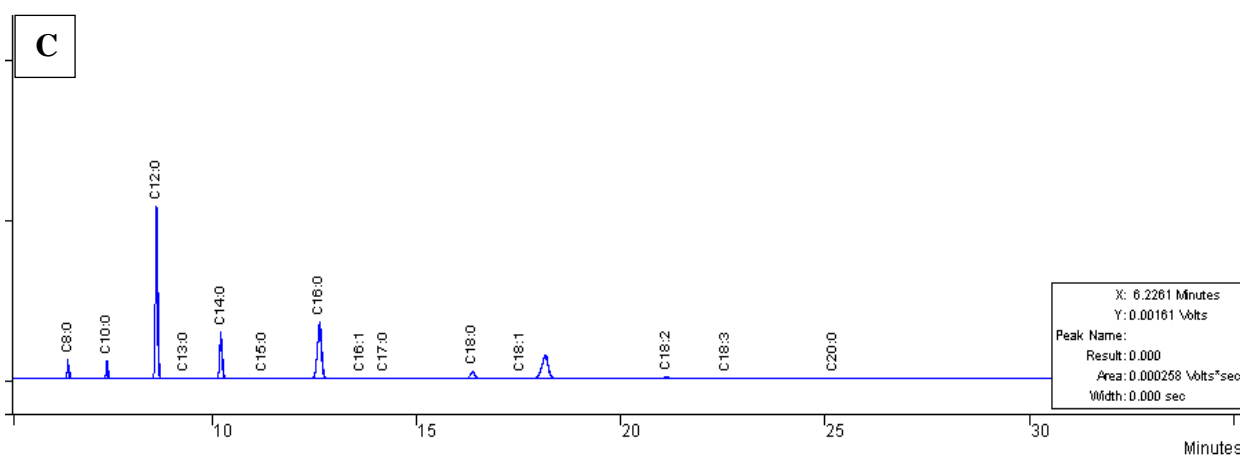
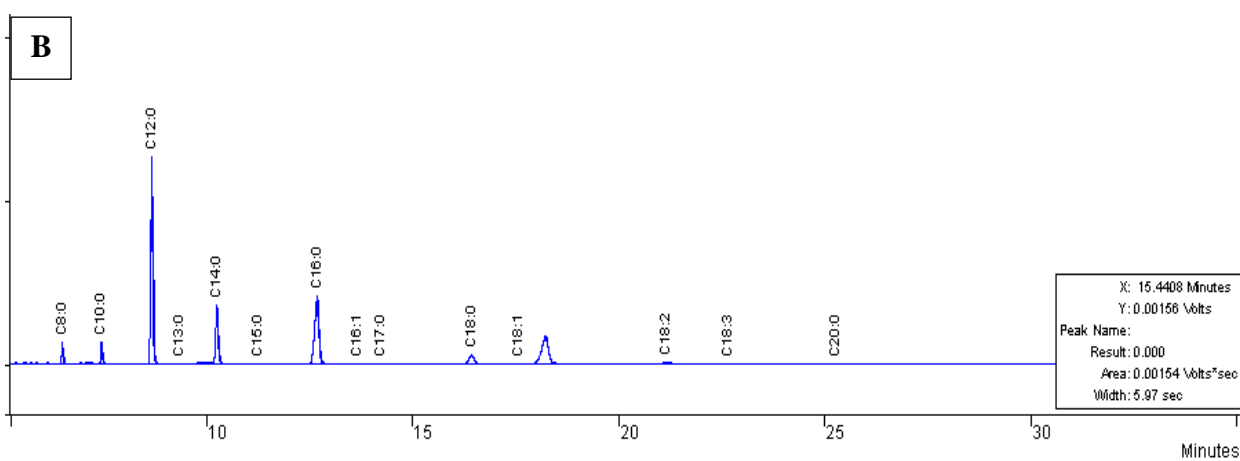
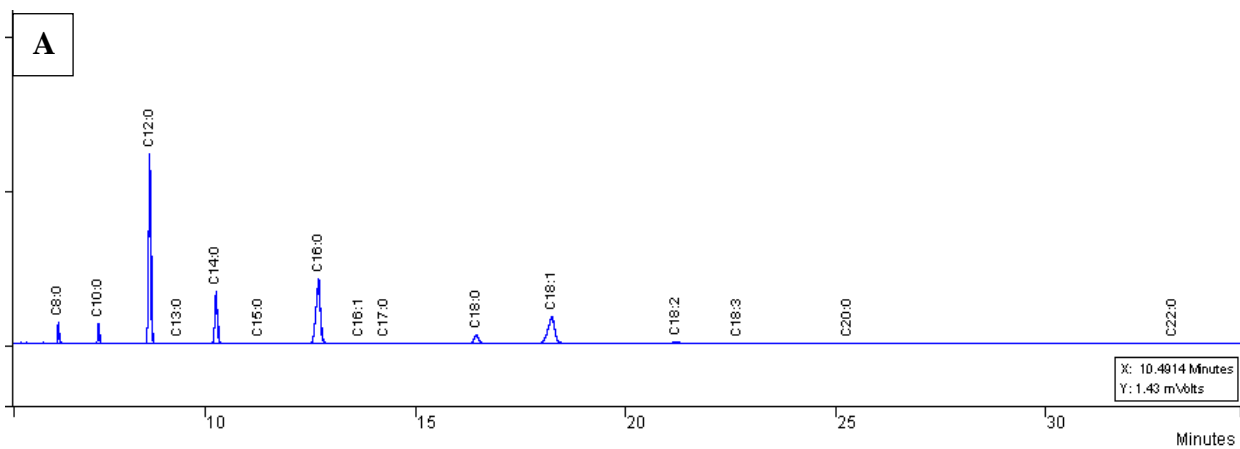
09	1	STIRRER SEAL	NIKEL	2659 2005	A	TOP INDUSTRIE
10	8	NUT - M16 x 1,5	1.4980	2777 1010		TOP INDUSTRIE
11	8	WASHER M16	INCO 718	692 02 16 INCO 718		TOP INDUSTRIE
12	8	STUD – M16	1.4980	2777 1012		TOP INDUSTRIE
13	1	FLAT BOTTOM	1.4571	2777 1013		TOP INDUSTRIE
14	1	FLAT SEAL	STAINLE SS STELL		R 18 OCTOGONAL RTJ FLANGE	TOP INDUSTRIE
15	2	LOWER BEARING	1192N	604 01 40	B	TOP INDUSTRIE
16	1	Hc M3 X 8 mm SCREW			Hc M3 X 8	TOP INDUSTRIE
17	1	DB BAFFLE BAR	1.4404	<b>653 00</b> <b>DB 00</b>		TOP INDUSTRIE
18	1	STIRRING SHAFT	1.4404	2777 10 18		TOP INDUSTRIE
19	1	Ø20 IMPELLER		<b>608 01</b> <b>94 00</b>		TOP INDUSTRIE
	1	BODY IMPELLER	1.4404	<b>608 01</b> <b>94 01</b>		TOP INDUSTRIE
	8	BAR	1.4404	<b>608 01</b> <b>94 02</b>		TOP INDUSTRIE
20	1	BODY	1.4571	2777 10 20		TOP INDUSTRIE
21	1	HEATING COLLAR		2777 10 21		TOP INDUSTRIE

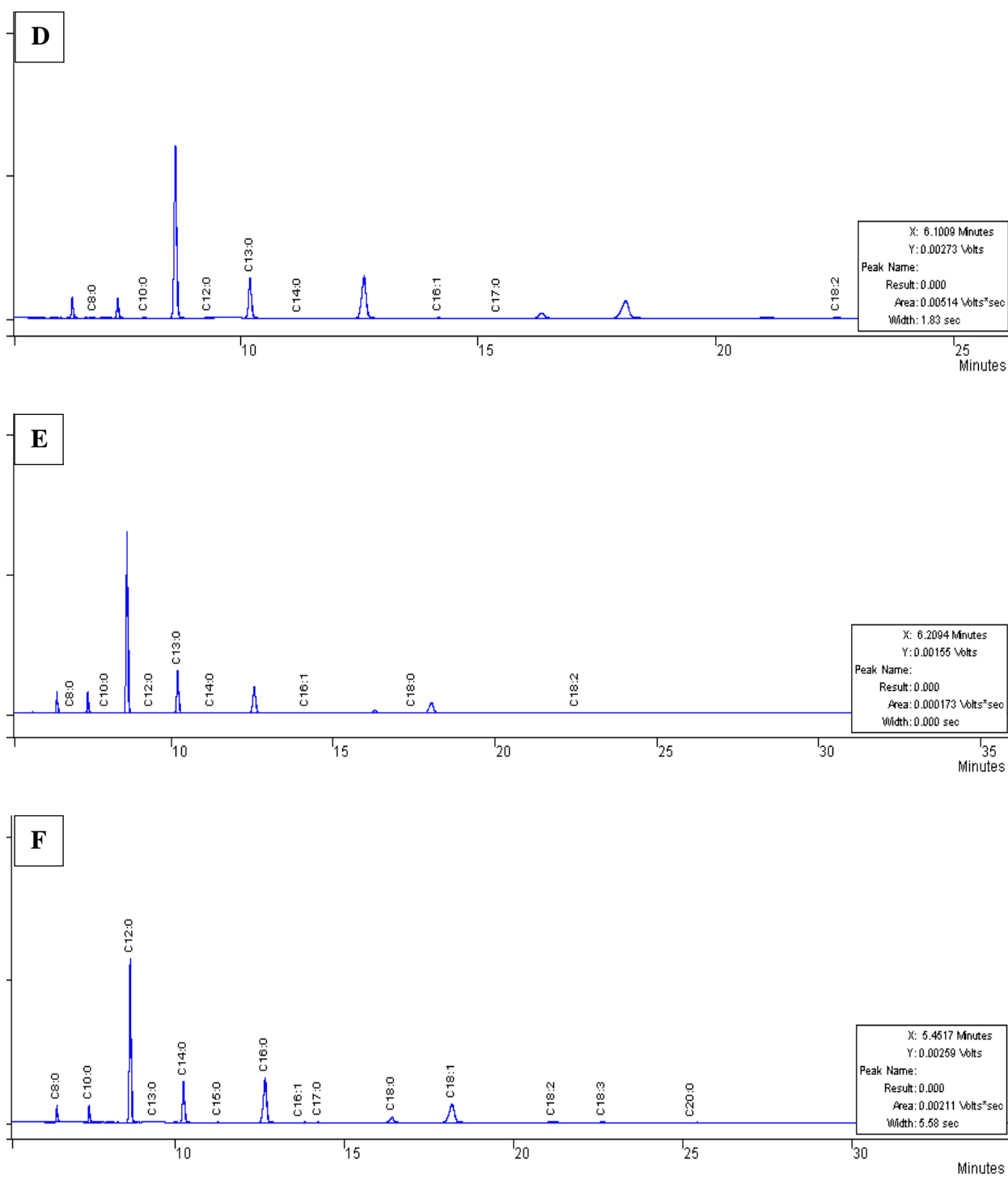
1							
2							
3			FHc M8 x 25 mm				
4							
5	22	2	(HIGH TEMPERATURE ) SCREW	STAINLE SS STELL		Fhc MB x 25	BAFA
6							
7							
8							
9	23	1	BOTTON INSULATOR	MICA SILICON E	2777 10 23	A	TOP INDUSTRIE
10							
11							
12							
13							
14	24	1	THERMOCOUPLE			TKA 15 x 20 HMP	ERCIAT
15							
16							
17			K Ø1,5 – L 200 mm				
18							
19							
20							
21	25	1	THERMOWELL	1.4404	2777 10 23		TOP INDUSTRIE
22							
23							
24	26						
25							
26							
27			<b><u>Pieces of Replacement</u></b>				
28							
29	28	2	STIRRER SEAL	VITON		Ø10,82x1,78	SEPHAT or equiv.
30							
31							
32							
33	29	2	STIRRER SEAL	NIQUEL	2659 2005	A	TOP INDUSTRIE
34							
35							
36	30	9	BOTTON FLAT SEAL	INOX		R 18 OCTOGONAL RTJ FLANGE	DELTA FLUIDE
37							
38							
39							
40							
41	31	3	LOWER BEARING	1192N	604 01 40	8	TOP INDUSTRIE
42							
43							
44							
45	32	1	TORQUE KEY (50 N.m)			S.308 A 100	FACOM
46							
47							
48							
49	33	1	RATCHET			S.210	FACOM
50							
51	34	1	HEXAGONAL SOCKET M 16 / HEX 24 mm			S.24H	FACOM
52							
53							
54							
55	35	3	LOWER BEARING	Graphite	604 01 40 GR	B	TOP INDUSTRIE
56							
57							
58							
59							
60							

1					
2					
3	36	O’RING	VITON	Ø14 x1,78	SEPHAT or
4		(INTERNAL			equiv.
5		STIRRER)			
6					
7	37	O’RING	VITON	Ø20,35x1,78	SEPHAT or
8		(WATER			equiv.
9		JACKET)			
10					
11					
12	307				
13					
14	308				
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					
27					
28					
29					
30					
31					
32					
33					
34					
35					
36					
37					
38					
39					
40					
41					
42					
43					
44					
45					
46					
47					
48					
49					
50					
51					
52					
53					
54					
55					
56					
57					
58					
59					
60					

For Review Only

## 8.2 ANEXO II – Cromatogramas do perfil de ácidos graxos do óleo das FPP





**Figura 16.** Cromatogramas dos extratos oleosos. **A** - 40 °C/150 bar, **B** - 40 °C/300 bar, **C** - 40 °C/450 bar, **D** - 60 °C/150 bar, **E** - 60 °C/300 bar, **F** - 60 °C/450 bar

## 8.3 ANEXO III – Perfil de ésteres alquílicos do produto transesterificado do óleo das FPP e etanol

**Tabela 13.** Ésteres alquílicos identificados no produto transesterificado do óleo das FPP, obtidos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

RM*	T*	$\tau^*$	Composição (%) ésteres alquílicos*															
			C8:0	C9:0	C10:0	C11:0	C12:0	C13:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0	C22:0	C24:0	Total	
20:1	150	10			1,18			11,29		7,17	25,62	5,83	16,09		1,23	0,07	21,64	90,12
		20	8,79	0,57	8,03	2,04	28,35	0,07	14,06	16,28	3,43	11,28	0,29	0,27	0,06	0,08	93,60	
		30			1,00			11,62		8,62	34,61	6,68	26,37		0,33	0,16	4,39	93,78
		40			1,35			15,69		8,90	30,80	4,87	23,54		0,21	0,06	11,16	96,58
		60			0,85			13,44		7,68	30,13	2,57	25,11		0,42		16,82	97,02
250	150	10	4,62		3,96	0,52	20,82	0,29	13,24	16,73	3,33	12,30		1,10	0,19	13,58	90,68	
		20	4,46		4,52	0,91	20,43	1,00	13,00	11,11		22,97		1,66	0,20	12,45	92,71	
		30	8,67	0,55	7,88	1,93	28,88	0,24	14,62	16,57	3,47	12,73	0,24	0,27			96,05	
		40	4,97		3,09		17,25		9,23	18,82		23,22		3,23	0,24	16,20	96,25	
		60			1,68		15,20		9,75	32,25		30,49		0,51	0,11	6,33	96,32	
350	150	10	10,09	4,66	24,75			0,19	10,90	15,28	5,23	16,10	1,25	1,05	0,25	0,44	90,19	
		20	8,03	0,93	6,15	3,50	27,13	0,20	15,29	14,96	3,18	11,09	0,41	0,39	0,10		91,36	
		30	7,83	1,19	7,85	2,49	26,22	2,24	13,65	14,18	3,11	10,78		0,73	0,13	1,29	91,69	
		40	7,27	7,53	0,98	1,47	30,21	0,12	13,70	14,43	3,55	11,70	0,40	0,39	0,10	0,13	91,98	
		60	7,23	0,59	5,19	2,89	30,42	0,15	14,28	14,57	3,43	11,51	0,53	0,37	0,10	1,13	92,39	

<b>40:1</b>	150	10	3,40		3,72	0,41	28,15		10,99	23,38	1,34	11,43				9,22	92,04
		20	2,00		3,82	0,51	33,79		11,14	23,15	1,71	10,83		0,06		7,96	94,97
		30			3,93	0,17	36,64		13,73	25,76	2,19	14,19	0,18			0,20	96,99
		40			4,82	0,35	36,55		13,50	26,63	2,11	13,60		0,08			97,64
		60					21,19		20,16	34,00	3,49	20,49					99,33
	250	10	6,47		5,56	0,80	30,14	0,09	13,87	18,28	3,47	14,15	0,66	0,21	0,05	0,07	93,82
		20	6,75	7,40	0,17	1,19	29,15	0,12	12,54	16,45	3,08	10,98	3,58	0,24	0,05	2,43	94,13
		30	5,31		4,44	5,52	24,21		11,70	18,46	4,74	15,17	4,40	0,33	0,10		94,38
		40	6,41		5,20	1,96	27,59	0,32	13,96	18,48	4,11	14,91	0,84	0,69	0,16		94,63
		60	6,69		5,52	1,67	27,44	0,37	14,13	18,45	3,96	12,02	4,00	0,36	0,06	0,09	94,76
	350	10	7,09	0,54	5,45	1,72	26,39	0,16	15,41	16,39	3,61	12,78	0,44	0,36	0,07	0,10	90,51
		20	5,83	0,57	5,62	1,67	29,14		15,50	15,70	3,69	12,43	0,09	0,41	0,09	1,38	92,12
		30	7,92	0,53	7,52	2,25	27,43		15,11	14,80	3,54	11,32	0,26	0,33	0,07	1,10	92,18
		40	6,31	0,61	5,36	1,74	28,89		13,95	16,71	4,19	12,85		1,77			92,38
		60	6,74	0,62	5,04	1,25	29,68	0,15	14,46	16,05	1,52	16,67	0,1	0,42		0,13	92,83

\* **RM**: razão molar (álcool:óleo); **T**: temperatura (°C); **τ**: tempo (min). C8:0 (octanoato de etila); C9:0 (nonanoato de etila); C10:0 (decanoato de etila); C11:0 (undecanoato de etila); C12:0 (dodecanoato de etila); C13:0 (tridecanoato de etila); C14:0 (tetradecanoato de etila); C16:0 (hexadecanoato de etila); C18:0 (octadecanoato de etila); C18:1 (oleato de etila); C18:2 (linoleato de etila); C20:0 (eicosanoato de etila); C22:0 (docosanoato de etila); C24:0 (tetracosanoato de etila).

8.4 ANEXO IV – Carta de submissão do artigo “Valuation of pressed palm fibers (*Elaeis guineensis* Jacq.) oil obtained by supercritical carbon dioxide extraction” à revista “Journal of Supercritical Fluids”

### Manuscript Details

<b>Manuscript number</b>	SUPFLU_2017_60
<b>Title</b>	Valuation of pressed palm fibers ( <i>Elaeis guineensis</i> Jacq.) oil obtained by supercritical carbon dioxide extraction
<b>Article type</b>	Research Paper

### Abstract

The pressed palm fibers were characterized by the determination of ash content, moisture content, total protein, ether extract, crude fiber and carbohydrates content. The global yield isotherms were determined in two temperature values (40 and 60 °C) and three pressure values (150, 300 and 450 bar), with a solvent flow rate of 8.05x10<sup>-5</sup> kg/s. To characterize the oil extracts, the analyses of determination of fatty acids, total carotenoid content, acid, peroxide, saponification, refractive value and relative density were performed. The maximum mass yield was in the operating condition of 40 °C and 300 bar. The extracted oil presented low carotenoid content and more than 80% of saturated fatty acids in its composition, which indicates that the oil content presents high thermal stability and low chemical reactivity. In its composition, the lauric, oleic and linolenic acids can be highlighted, being the lauric acid the major component.

<b>Keywords</b>	Palm waste; Residual oil; Supercritical extraction.
<b>Manuscript category</b>	Extractions
<b>Corresponding Author</b>	Raul Nunes Carvalho Junior
<b>Corresponding Author's Institution</b>	UFPA
<b>Order of Authors</b>	Fernanda W Bezerra, Wanessa A Costa, Mozaniel S Oliveira, Edinaldo Teixeira, Raul Nunes Carvalho Junior
<b>Suggested reviewers</b>	Juliana Prado, M Angela Meireles, Socrates Condori, Lucio Cardozo-Filho, Julian Martinez

### Submission Files Included in this PDF

<b>File Name [File Type]</b>
Cover Letter2.docx [Cover Letter]
Graphical Abstract.docx [Graphical Abstract]
Article Text-Palm JSF1.docx [Manuscript File]
Figure 1. Schematic representation of the supercritical extraction unit.docx [Figure]
Figure 2. Isotherms.docx [Figure]
Table 1. Pressed-palm fibers (PPF) characterization and literature data...docx [Table]
Table 2. Fatty acid profile of PPF oil in different conditions.docx [Table]
Table 3. Fatty acid profile of PPF oil in better conditions.docx [Table]
Table 4. Total carotene in PPF oil in different conditions of extraction.docx [Table]
Table 5. Physico-chemical characterization of FPP oil compared.docx [Table]
Table S1.docx [e-Component]
Chromatograms S2.docx [e-Component]



## 8.5 ANEXO V - Trabalhos desenvolvidos durante a pós-graduação

1. Capítulo “Açaí (*Euterpe oleracea*) and Bacaba (*Oenocarpus bacaba*) as Functional Food” no livro “Superfood and Functional Food - An Overview of Their Processing and Utilization”

## Chapter 7

**Açaí (*Euterpe oleracea*) and Bacaba (*Oenocarpus bacaba*) as Functional Food**

Wanessa Almeida da Costa,  
Mozaniel Santana de Oliveira,  
Marcilene Paiva da Silva, Vânia Maria Borges Cunha,  
Rafael Henrique Holanda Pinto,  
Fernanda Wariss Figueiredo Bezerra and  
Raul Nunes de Carvalho Junior

Additional information is available at the end of the chapter

<http://dx.doi.org/10.5772/65881>

**Abstract**

This chapter reviews two oleaginous fruits that are widely consumed by people in the Amazon region: Bacaba (*Oenocarpus bacaba*) and Açaí (*Euterpe oleracea*). Besides their food and the folk medicinal uses, studies suggest that substances present in both berries have antioxidative effects, antimicrobial, and therapeutic properties such as hypocholesterolemic and neuroprotection effects. These therapeutic effects are related to phenolic compounds, anthocyanins, and fatty acids, which can prevent serious problems such as coronary heart disease, hypertension, and depression. The use of supercritical fluid technology is described as a technique to obtain the best extracts of bacaba and açaí, as well as their valuable constituents. Indubitably, this technology is a great tool for human health and all with the advantage of presenting nontoxic solvents such as carbon dioxide or water. Açaí and bacaba fruits represent not only food but also a source of compounds that can work in both prevention and treatment of diseases.

**Keywords:** Amazon, açaí, bacaba, bioactive compounds, antioxidants, functional food

**1. Introduction**

The Brazilian Amazon represents one of the richest biomes found in the world. It presents many sources of plants, including native ones not yet explored, but that have potential for use. The economic importance that the aromatic plants represent to the Amazon region is

2. Determinação da curva cinética e modelagem matemática da extração do óleo de castanha-do-Brasil (*Bertolletia excelsa* H. B. K) com CO<sub>2</sub> supercrítico - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - COBEQ 2016



3. Avaliação da atividade antimicrobiana de óleo essencial de cravo-da-índia (*Syzyium aromaticum*) obtido com CO<sub>2</sub> em fase supercrítica – XXV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS - XXV CBCTA 2016



#### 4. Modelagem matemática da curva cinética do extrato da casca da unha-de-gato (*Uncaria guianensis*) obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico – XXV CBCTA



#### 5. Cinética de secagem convectiva de cará branco (*Dioscorea ssp.*) da região amazônica - XXV CBCTA





6. Estudo da capacidade adsortiva de zeólita do tipo y - sódica em antocianinas presentes em extrato de frutos de *Euterpe oleracea* - XXV CBCTA



7. Caracterização físico-química da torta resultante do processamento da amêndoa de dendê (*Elaeis guineensis* Jacq.). 56° CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA - 56° CBQ



8. Desenvolvimento de esmalte cerâmico utilizando frita branca para aplicação na cerâmica de Icoaraci - 56° CBQ

