

## **PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM METIL ACETATO PRESSURIZADO SEM GERAÇÃO DE GLICEROL**

PRODUCTION OF BIODIESEL WITH METHYL ACETATE PRESSURIZED  
WITHOUT GENERATING GLYCEROL

NAJLA **POSTAUE**<sup>1</sup>, CAROLINE PORTILHO **TRENTINI**<sup>1</sup>, CAMILA DA **SILVA**<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá/PR.

<sup>2</sup> Departamento de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Umuarama/PR.

\*Avenida Ângelo da Moreira da Fonseca, nº 180, Umuarama/PR, CEP: 87020-900.

E-mail: camiladasilva.eq@gmail.com

### **RESUMO**

Nesta revisão, a produção de biodiesel utilizando a rota de transesterificação e de interesterificação em meio pressurizado foram considerados. Embora a rota de transesterificação seja comumente aplicada para a produção de biodiesel, este processo está associado a alguns inconvenientes, sendo estes desafios descritos neste artigo. Como alternativa, a proposta de produção de biodiesel através da interesterificação em meio pressurizado foi abordada, com enfoque na utilização do metil acetato e a produção promissora da triacetina em vez do glicerol. O processo abordado apresenta as seguintes constatações positivas, não necessitar de catalisador, reduzindo assim a complexidade e os custos associados com a produção de biodiesel, oferecendo um processo mais simples, que é tolerante a vários tipos de óleos vegetais, alta taxa de reação, associada a maior homogeneidade da mistura na reação e a obtenção de um coproduto de maior valor agregado se comparado ao glicerol, quando se trata da interesterificação empregando o metil acetato como acil acceptor.

**Palavras-chave:** Excesso de Glicerol. Interesterificação. Metil Acetato. Pressurizado.

### **ABSTRACT**

In this review, we consider biodiesel production using the transesterification and interesterification route in pressurized medium. Although the transesterification route is commonly applied in biodiesel production, this process is associated with some drawbacks and these challenges are described in this article. Alternatively, the proposal of biodiesel production through interesterification in pressurized medium was approached, focusing on the use of methyl acetate and promising triacetin production instead of glycerol. The process addressed presents the following positive findings: it requires no catalyst, thus reducing the complexity and costs associated with biodiesel production, if offers a simpler process that is tolerant to various types of vegetable oils, associated with high reaction rates, it allows greater homogeneity of the mixture in the reaction, finally, it provides a higher added value co-product compared to glycerol when it comes to

interesterification using methyl acetate as acyl acceptor.

**Keywords:** Excess of Glycerol. Interesterification. Methyl Acetate. Pressurized.

## INTRODUÇÃO

Os desafios relacionados a utilização de fontes fósseis para produção de combustíveis têm alavancado buscas por tecnologias que possibilitem a produção de biocombustíveis, de forma a diminuir o uso de fontes não renováveis. Como a produção de biodiesel, comumente realizada através da transesterificação (FIVGA *et al.*, 2019) que é a reação entre álcool e triglicérido na presença de um catalisador, geralmente alcalino, formando ésteres e glicerol, contudo devido a leis vigentes que priorizaram o aumento de até 10% de biodiesel ao diesel (BRASIL, 2016), a produção de glicerol tem-se intensificado, que por sua vez não possui ainda mercado para aplicação da quantidade excessiva produzida.

O uso do catalisador alcalino é geralmente preferível por possuir custo relativamente baixo e possibilitar altas conversões em pouco tempo de reação (GEBREMARIAM *et al.*, 2018), contudo, seu uso traz algumas limitações, pois o mesmo não pode ser aplicado em reações que envolvam matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres (AGL's) e água, pois pode gerar a produção de sabões, diminuindo assim os rendimentos (PATIL; DENG, 2009; MOAZENI *et al.*, 2019).

Outros métodos devem ser estudados para a síntese de biodiesel através do emprego de tecnologias que facilitem a produção e não acarretem na geração de glicerol, como a interesterificação em meio pressurizado, que ocorre através de um acil acceptor, reagindo este com os triglicéridos, formando ésteres e um produto de maior valor comercial quando comparado ao glicerol (SUBHEDAR; GOGATE, 2016; SUSTERE; KAMPARS, 2016).

Esta metodologia pode ser realizada em meio pressurizado, que não exige a utilização de catalisador, devido a possibilidade do ajuste de pressão e temperatura, próximo ou acima do ponto crítico, acarretando em mudanças nas propriedades da mistura na reação, como viscosidade, solubilidade, constante dielétrica e polaridade, o que resulta no aumento da cinética da reação e energia cinética das partículas, elevando assim as taxas de reação e os rendimentos em ésteres (SILVA; OLIVEIRA, 2014; DESHPANDE *et al.*, 2017). Tornando possível ainda a aplicação de matérias-primas de baixa qualidade, por ser tolerante a presença de AGL's e água (FIVGA *et al.*, 2019).

Tendo em visto o que foi apresentado, o presente estudo visa apresentar uma abordagem sobre o aspecto atual da produção de biodiesel, associada a geração de glicerol, levando em conta as leis em vigência e ainda abordar os estudos recentes na produção de biodiesel livre de glicerol, com enfoque no emprego do metil acetato como acil acceptor.

## METODOLOGIA

O estudo se trata de uma pesquisa bibliográfica, em que para o levantamento bibliográfico foram utilizadas as seguintes bases de dados,

Science Direct, Periódicos Capes e Google Acadêmico. As palavras-chave utilizadas foram: “supercritical”, “reaction”, “glycerol-free”, “interesterification”, “esters”, “pressurized” and “methyl acetate”, não priorizando esta ordem e ainda sendo aplicadas em conjunto de 2 a 4 palavras-chave por vez. A partir desta metodologia, os critérios de inclusão adotados foram: artigos dentro do tema em estudo, publicações relevantes, atuais (últimos 5 anos), em inglês e quando possível disponível com acesso eletrônico livre.

## DESENVOLVIMENTO

### A produção de biodiesel no Brasil e o excesso de glicerol

No Brasil a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), realiza as funções de regulamentação, autorização e fiscalização dos aspectos que compreendam a produção, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, importação, exportação, revenda e avaliação de biocombustíveis (ESTEVES; PEREIRA, 2016). Sendo esta então a principal responsável pelas regulamentações referentes ao biodiesel no Brasil, através da implementação de leis e normas.

A Lei de nº 11.097/2005 introduziu a obrigatoriedade do biodiesel na matriz energética brasileira em janeiro de 2008, onde o artigo 2º estabeleceu a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2) (BRASIL, 2005), em todo o território nacional, ocorrendo um aumento gradativo com o passar dos anos, entre julho de 2008 e junho de 2009 de 3%, entre julho e dezembro de 2009 de 4% e entre janeiro de 2010 e junho de 2014 de 5%, entre julho e outubro de 2014 o teor de mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 6% e entre novembro de 2014 e fevereiro de 2017 foi de 7%. A Lei nº 13.263/2016 alterou a Lei nº 13.033/2014 determinando um cronograma de aumento do teor de biodiesel a partir de 2017, sendo que a partir de março de 2017 a mistura passou a ser de 8%, em volume, com aumento gradativo até 2019, para 10% (BRASIL, 2016).

Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2017), em 2008, ano do início da obrigatoriedade da adição B2, a produção de biodiesel foi de 1.167,120 m<sup>3</sup>, já em 2017 a produção foi para 3.519,688 m<sup>3</sup>, sendo este um aumento de cerca de 75% em nove anos, esse aumento brusco acarreta produção excessiva de glicerol, sendo este um subproduto na produção de biodiesel, visto que a transesterificação ocasiona a formação de 10 kg de glicerol por 100 kg de biodiesel (SABOURIN-PROVOST *et al.*, 2009). A fabricação mundial de biodiesel produziu 200 mil toneladas de glicerol em 2003 e essa quantia continuou a aumentar sendo em 2012 superior a 2 milhões de toneladas (CIRIMINNA *et al.*, 2014). Com o aumento na produção de biodiesel o glicerol produzido acaba se tornando um excedente no mercado, visto que de 2008 para 2017 houve um aumento de ~67% na produção do mesmo, sendo que em 2017 foram produzidos 374.528 m<sup>3</sup> (ANP, 2018).

É importante citar que o glicerol apresenta ampla gama de aplicações, sendo este tradicionalmente destinado para a fabricação de produtos farmacêuticos, poliéster, alimentos, triacetina, resina alquídic, tabaco e etc. (KATRYNIOK *et al.*, 2010). Trabalhos recentes têm investigado sua aplicação para a produção de compostos poliméricos (BOAKYE *et al.*, 2019), biocombustíveis (NICOLOSI *et al.*, 2018; LAPUERTA *et al.*, 2019) e biogás

(FERREIRA *et al.*, 2018). No entanto, apesar de existir comércio para o glicerol, o aumento significativo em sua disponibilidade gera problemas para o mercado financeiro.

Além dos fatores citados a cima, a aplicação do glicerol no mercado requer purificação, sendo este um processo dispendioso e geralmente inviável para a indústria de biodiesel, além das dificuldades relacionadas a contaminação e separação associados à coprodução de glicerol (SALVI; PANWAR, 2012; QUISPE *et al.*, 2013; GHOLAMI *et al.*, 2014).

Desta forma, ao relacionar seu excedente às dificuldades em seu processo, entende-se que o comércio para este subproduto está saturado, tornando sua alta produção um aspecto importante a ser questionado. Atualmente existem ao total 51 plantas produtoras de biodiesel no Brasil autorizadas pela ANP e com capacidade total de 21.209,80 m<sup>3</sup>/dia (ANP, 2018).

A Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2017), relata que no ano de 2007 o biodiesel representava apenas 0,6% dos combustíveis no setor de transporte brasileiro em contrapartida com 49,6% do diesel, esse valor passou a ser 3,3% em 2016, tendo um aumento significativo de sua participação no setor de transporte, sendo ainda o diesel o combustível mais utilizado no Brasil. O projeto de Lei da Câmara 160/2017, foi aprovado e estabelece a criação da Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e pretende reconhecer o papel estratégico dos biocombustíveis na matriz de energia nacional, tanto para a segurança energética quanto para redução de emissões de gases causadores do efeito estufa.

### **Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel**

O biodiesel é utilizado em diversos países, como Estados Unidos da América, Malásia, Indonésia, Brasil, Alemanha, França, Itália e outros, o tipo de matéria-prima empregado nesses locais depende de diversos fatores, como, disponibilidade de recursos, clima regional, localização geográfica, condição do solo e práticas agrícolas (ATABANI *et al.*, 2012).

As matérias-primas podem ser divididas em grupos, sendo estes, óleo vegetal comestível, óleo vegetal não comestível, resíduo ou óleo reciclado e gorduras animais (LIM; TEONG, 2010). No grupo de óleos comestíveis o óleo de soja se destaca por ser a principal matéria-prima empregada no Brasil e nos Estados Unidos, já na Europa e nos países tropicais as principais fontes para a produção de biodiesel são o óleo de palma e o óleo de colza (AMBAT *et al.*, 2018).

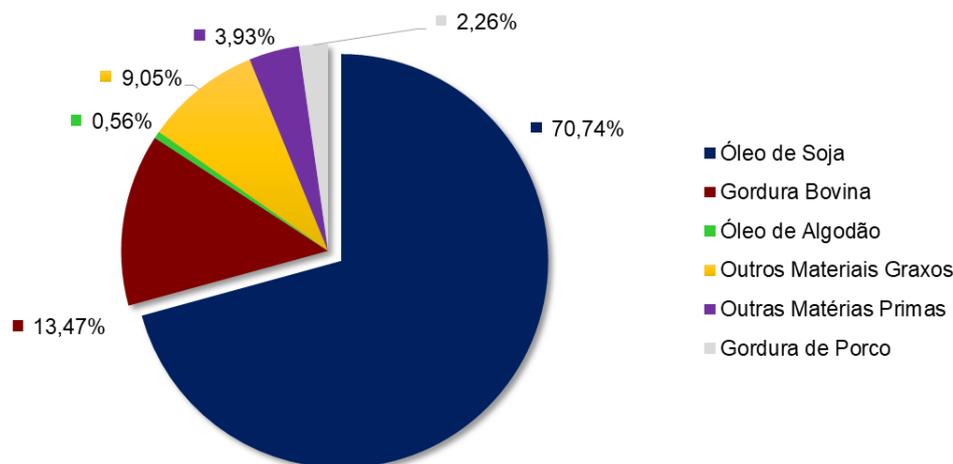
A Figura 1 traz o gráfico referente ao percentual de participação das matérias-primas utilizadas no Brasil, a principal matéria-prima utilizada nas usinas de produção de biodiesel no Brasil é a soja, seguida pela gordura animal e juntas estas representam mais de 80%.

Os “outros materiais graxos” referem-se as misturas de matérias-primas tradicionais em tanque e reprocessamento de subprodutos gerados na produção de biodiesel, e as “outras matérias-primas” referem-se a, óleo de fritura, gordura de frango, óleo de palma e óleo de milho (ANP, 2018), na figura apresentada as matérias-primas não comestíveis somam apenas aproximadamente 18%.

O emprego de culturas comestíveis são consideradas as principais fontes aplicadas no mundo, no entanto, utilizar de fontes comestíveis torna onerosa a

produção de biodiesel, a fim reduzir o custo de produção potenciais substitutos são culturas não comestíveis, que podem ser produzidas em grande escala a um preço relativamente mais barato (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018).

**Figura 1 - Matérias-primas utilizadas no Brasil.**



Fonte: ANP (2018).

Dentre as matérias-primas alternativas, pode-se citar como exemplo o pinhão-manso (*Jatropha curcas*) (KAMEL *et al.*, 2018), mamona (KEERA *et al.*, 2018), tabaco (*Nicotiana tabacum* L.) (KHAN *et al.*, 2014), crambe (*Crambe abyssinica* H.) (MELLO *et al.*, 2019) e nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) (STEVANATO; SILVA, 2019), além disso, ao selecionar a matéria-prima a ser empregada algumas características além da percentagem de óleo devem ser levadas em consideração quando se trata da qualidade do biodiesel, como a composição química.

A composição química dos ácidos graxos no óleo depende da fonte da qual é derivada, desta forma, a mudança no grau de saturação e insaturação, bem como o comprimento da cadeia de carbono, deve-se principalmente à presença de diferentes ácidos graxos na composição do óleo (AMBAT *et al.*, 2018), a importância de conhecer a composição do óleo está relacionada a predisposição a oxidação. A insaturação na molécula está atrelada a instabilidade do biodiesel, devido a presença de sítios bis-alílicos reativos, desta forma a taxa de oxidação é determinada pela composição dos ácidos graxos, posição e número de grupos alílicos e bis-alílicos próximos a ligação dupla (YAAKOB *et al.*, 2014; KUMAR, 2017).

Os ácidos graxos comumente encontrados em óleos vegetais, são, esteárico, palmítico, oleico, linoleico e linolênico, além destes existem muitos outros ácidos graxos que também podem ser encontrados em óleos, como exemplo o ácido erúrico que é comumente encontrado no óleo de crambe, camélia e *Brassica carinata* (SINGH; SINGH, 2010). Além das vantagens já citadas com relação ao emprego de fontes não comestíveis, a diversificação das matérias-primas possibilita ainda reduzir a dependência de uma única matéria-prima, além de aumentar a flexibilidade do processo e a atratividade para os investidores (LIM; TEONG, 2010).

### **Transesterificação e interesterificação para produção de biodiesel**

A transesterificação é o método mais utilizado pelas indústrias para a síntese de biodiesel e ocorre através da reação entre óleos vegetais e álcool, podendo ser utilizado metanol ou etanol, sendo mais comum o metanol, sendo que a adição de catalisador ocorre para acelerar a reação (KUSDIANA; SAKA, 2004) e a síntese do biodiesel através deste método gera como resíduo o glicerol.

A maioria das indústrias utiliza o processo por catalisadores básicos, quando se trata da transesterificação, no entanto, esse tipo de catalisador é sensível à presença de ácidos graxos livres e água, os ácidos graxos livres podem reagir com o catalisador alcalino e produzir sabões e água (KASTEREN; NISWORO, 2007), os processos catalisados por ácido também são sensíveis à água e a presença dela pode reduzir os rendimentos de ésteres (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998), o que acarretaria no não atendimento das normas vigentes para o teor de ésteres produzido.

Outros métodos já vêm sendo aplicados para a produção de biodiesel. No método de interesterificação em vez de transesterificação ocorre a produção de biodiesel e um coproduto com maior valor agregado, do que o comumente obtido (SUBHEDAR; GOGATE, 2016). Alguns acil-acceptores já aplicados neste tipo reação podem ser citados, sendo eles, Metil Acetato, Etil Acetato, Propil Acetato e o Isopropil Acetato, onde através destes não houve a formação do glicerol (GOEMBIRA *et al.*, 2012; SUSTERE; KAMPARS, 2016). Em estudo realizado por Goembira *et al.* (2012), foram comparados 12 tipos de ésteres carboxílicos, o óleo utilizado foi o de colza e a razão molar avaliada foi de 1:42, dentre os ésteres estudados o metil acetato proporcionou o maior rendimento do produto, que foi de 97,7% considerando a mistura de ésteres e triacetina.

O metil acetato ( $C_3H_6O_2$ ), proposto inicialmente por Saka e Isayama (2009), forma o triacetato de glicerina, comumente conhecido como triacetina ( $C_9H_{14}O_6$ ), em vez do glicerol. Na reação para produção de biodiesel através do metil acetato, uma molécula de triglicerídeo reage com três de metil acetato, gerando três moléculas de biodiesel e uma de triacetina (VISIOLI *et al.*, 2018), como intermediários são formados diglicerídeos, monoglicerídeos, monoglicerídeo de acetina, monoglicerídeo de diacetina, diglicerídeo de monoacetina, monoacetina e diacetina (RIBEIRO *et al.*, 2018; VISIOLI *et al.*, 2018), não ocorrendo a formação de glicerol, sendo este um aspecto positivo, visto que o aumento da demanda por biodiesel no mercado Brasileiro torna iminente o excedente de glicerol (OLIVA *et al.*, 2010).

### **Reações em meio pressurizado para produção de biodiesel**

Em meio pressurizado pode se trabalhar com o fluido em estado supercrítico, subcrítico ou crítico. O estado supercrítico ocorre quando a temperatura e a pressão dos fluidos ficam acima de sua temperatura crítica ( $T_c$ ) e pressão crítica ( $P_c$ ), o estado subcrítico, quando a pressão ou a temperatura está abaixo da  $T_c$  ou  $P_c$  (WEN *et al.*, 2009; SANTOS *et al.*, 2015).

Acima da pressão e temperatura críticas as distinções entre a fase líquida e a fase gasosa desaparecem, em geral, as propriedades físicas na região crítica aumentam os processos de transferência de massa e calor, em que a medida que a pressão aumenta, a compressibilidade da fase gasosa diminui, e a

densidade aumenta, da mesma forma, à medida que a temperatura aumenta, a viscosidade e a densidade da fase líquida diminuem (MONTROYA *et al.*, 2019).

O óleo e o solvente à temperatura ambiente são quase imiscíveis, desta forma, a reação em meio pressurizado é utilizada com a finalidade de obter miscibilidade completa entre solvente e óleo (HEGEL *et al.*, 2007; GEBREMARIAM *et al.*, 2018). Para o Metanol no estado supercrítico, a constante dielétrica tende a diminuir, acarretando o aumento da solubilidade do óleo no metanol, proporcionando maior afinidade, o que acarreta em uma fase quase homogênea do sistema de metanol/óleo (SAKA; KUSDIANA, 2001). A partir de investigação experimental e simulação Gilsic e Skala (2010), puderam observar que a mistura reacional metanol e óleo no início da reação se apresentou em equilíbrio líquido-líquido (sendo o líquido 1 o álcool e o líquido 2 o óleo) e uma fase vapor (metanol puro).

Em meio pressurizado utilizando solventes como etanol e metanol, as fases encontradas podem ser líquido-líquido e vapor-líquido (SILVA *et al.*, 2013). O processo relacionado ao equilíbrio de fase líquido-líquido ou vapor-líquido, dependem da temperatura, pressão, relação molar e da composição real da mistura reacional (GILSIC *et al.*, 2010; ALMAGRBI *et al.*, 2012; GLISIC *et al.*, 2014). Ao se utilizar a reação com solventes como o CO<sub>2</sub>, propano e etano, as fases geralmente encontradas são vapor-líquido, líquido-líquido e vapor-líquido-líquido, para esse tipo de mistura (ESPINOSA *et al.*, 2002).

Em sua pesquisa Lim e Lee (2013), utilizando o óleo de pinhão-mansão observaram que ao aumentar a quantidade de metanol, a temperatura crítica diminuía, enquanto aumentava a pressão crítica, permitindo que a reação ocorresse a uma temperatura de operação mais baixa enquanto ainda atingia uma fase homogênea de equilíbrio supercrítico, esses dados empíricos fornecem informações relevantes especialmente em termos de equilíbrio de fluidos, pois dão indícios sobre as mudanças de fase e tendências em condições supercríticas com diferentes quantidades de solventes.

A maioria dos trabalhos em literatura relata o equilíbrio de fase em meio pressurizado do CO<sub>2</sub>, propano, etano, etanol e metanol, em reação com óleo para formação de ésteres (ESPINOSA *et al.*, 2002; SILVA *et al.*, 2013), sendo ainda necessários estudos que envolvam outros tipos de solventes.

Ao produzir biodiesel a partir de fluido, subcrítico, crítico ou supercrítico as vantagens estão em torno da alta taxa de conversão, reação rápida, produção limpa, operação fácil, contínua e ainda a não utilização de catalisador, o que proporciona maior facilidade na obtenção dos produtos finais, por não haver necessidade de filtração, lavagem e purificação (WEN *et al.*, 2009; SANTOS *et al.*, 2015; MELLO *et al.*, 2017; POUDEL *et al.*, 2017), trazendo assim vantagens econômicas, ambientais e redução de tempo, devido a retirada desses processos.

A transesterificação supercrítica ainda é um campo aberto para a intensificação e ao se trabalhar com este tipo de método para produção de biodiesel, deve-se considerar as variáveis ideais como, temperatura, tempo de residência, pressão, razão molar, teor de água além do tipo de óleo e reator a ser utilizado (WEN *et al.*, 2009; SILVA; OLIVEIRA, 2014).

A tecnologia em meio pressurizado apresenta como vantagem em relação a outros métodos, curto tempo de residência, alta taxa de reação e além de não

necessitar de pré-tratamento, podendo ainda ser aplicada a uma grande diversidade de matérias-primas (FAROBIE; MATSUMURA, 2017). E foi inicialmente utilizada para a produção de biodiesel através do metanol e do etanol, entretanto a técnica pode ser aplicada para acil-acceptores, como, Metil Acetato, Etil Acetato, Propil Acetato e o Isopropil Acetato (SUSTERE; KAMPARS, 2016; VISIOLI *et al.*, 2018), tendo como vantagem aos solventes convencionais a produção de aditivos junto ao biodiesel (KOMINTARACHAT *et al.*, 2015).

### **Utilização do metil acetato em meio pressurizado**

A reação com metil acetato e óleo realiza-se em três etapas e é reversível, desta forma o metil acetato em excesso é necessário para mudar o equilíbrio da reação (PATIL *et al.*, 2017). Utilizar o metil acetato como reagente tem vantagem por gerar a triacetina, que pode ser considerada um produto de maior valor agregado do que o glicerol, levando em conta que a técnica que produz o glicerol exige etapas de separação e purificação que dificultam o processo (FAROBIE; MATSUMURA, 2017).

Ao comparar o metil acetato a outros acil-acceptores Goembira *et al.* (2012) obteve maiores rendimentos a partir do metil acetato, segundo o autor o resultado pode estar associado a maior reatividade do metil acetato supercrítico devido à maior pressão de reação alcançada, o que resulta em maior densidade de reagentes no tratamento supercrítico. A pressão crítica do Metil Acetato é de 4,75 MPa e a temperatura crítica de 233,74 °C (LAMBA *et al.*, 2017).

São várias as matérias-primas citadas em literatura para produção de ésteres a partir do metil acetato, sendo que em meio pressurizado pode-se citar o óleo de macaúba, onde nas condições de temperatura a 325 °C, proporção de massa entre óleo e metil acetato de 1:5 e 45 minutos de reação, foi possível obter ~83% de ésteres, com decomposição de 17% (DONÁ *et al.*, 2013), Visioli *et al.* (2018) utilizaram o óleo da polpa da macaúba e obtiveram ~69% de ésteres, a 325 °C, 20 MPa e razão mássica óleo:MA de 1:1. Já aplicando este mesmo solvente ao óleo de colza a 350 °C, 20 MPa, 54 min de reação e proporção molar de 1:42, Goembira e Saka, (2013) obtiveram cerca de 97% de ésteres e 8,8% de triacetina.

Com relação a obtenção da triacetina, esta pode alcançar valores entre 8 e 13% de rendimento (GOEMBIRA *et al.*, 2013; GOEMBIRA *et al.*, 2014). A triacetina (triacetato de glicerol) possui maior valor agregado do que o glicerol e é bastante utilizada industrialmente, sua aplicação vai desde plastificante de celulose na fabricação de filtros de cigarros e cosméticos até a componente ligante para combustíveis sólidos de foguetes (MELERO *et al.*, 2007).

A triacetina obtida através deste processo pode ainda ser incorporada ao produto obtido, a proporção mássica de triacetina adicionada aos ésteres obtidos seria de aproximadamente 4:1, a mistura traz efeitos favoráveis sobre a estabilidade oxidativa do éster produzido, podendo agir como um aditivo, possibilitando a melhora na qualidade do biodiesel, bem como minimizando custos adicionais de produção de aditivos (SAKA; ISAYAMA, 2009; TAN; LEE, 2011).

Com a finalidade de aumentar a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e triacetina e ainda minimizar as condições operacionais na

reação de interesterificação em meio pressurizado, alguns estudos têm abordado o efeito de aditivos, como o ácido acético e a água. Em estudo conduzido por Campanelli *et al.* (2010) a adição de 1, 5 e 10 % de ácido acético possibilitou diminuir a intensidade da degradação térmica sobre a triacetina obtida no início da reação (20 min).

Já em estudo realizado por Goembira e Saka (2014) a adição de 10% em massa de ácido acético na reação conduzida a 350 °C e 20 MPa acarretou em redução de ~2,6% do teor de ésteres, os autores constataram ainda, que a adição de água em reação conduzida nas mesmas condições levou ao aumento da taxa de reação, com elevação de ~22% no teor de ésteres para o tempo inicial da reação (15 min). Conforme relatado por Tan *et al.* (2011) a adição de até 20% de água a 400 °C e 60 min de reação foi promissora, pois aumentou a produção de ésteres. Resultado semelhante foi relatado por Postau *et al.* (2019), com a adição de 5 e 10% de água na reação envolvendo óleo de crambe, sendo possível constatar aumento dos rendimentos em ésteres de até ~47%, em apenas 10 min de reação. As reações que se procedem através da interesterificação entre metil acetato (MA) e óleo na presença de água podem ser visualizadas na Figura 2.

Como pode ser observado na Figura 2 com a presença de água no meio reacional, outras reações ocorrem além da interesterificação, como a esterificação e a hidrólise. A partir da hidrólise dos triglicerídeos são formados ácidos graxos livres (AGL) e glicerol (GOEMBIRA; SAKA, 2014). E na esterificação de ácidos graxos e metil acetato é gerado o ácido acético, a partir de uma molécula de cada ácido graxo e metil acetato (SAKA; ISAYAMA, 2009).

Desta forma, devido as reações que ocorrem simultaneamente, a obtenção dos produtos finais é realizada em menor tempo de reação, além disso a formação de AGL proporciona maior reatividade quando comparado aos triglicerídeos, e o ácido acético formado pode atuar como catalisador ácido na reação, tais fatores aumentam a taxa de reação e a produção de ésteres (NIZA *et al.*, 2013; GOEMBIRA; SAKA, 2014; POSTAUE *et al.*, 2019).

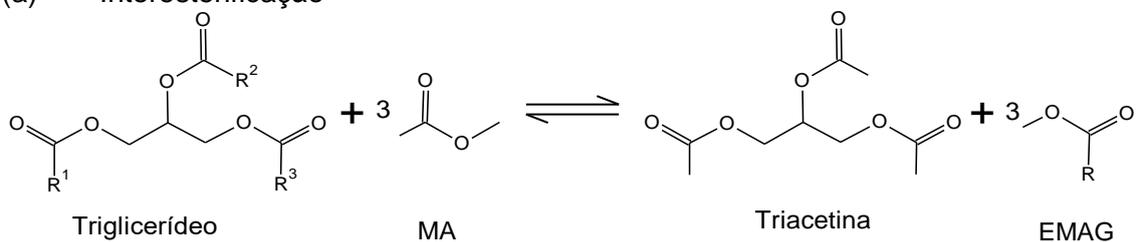
## CONCLUSÃO

A partir da revisão de literatura foi possível observar o aumento da importância do biodiesel no setor de transporte e no panorama energético brasileiro, resultando também em alta produção do glicerol, sendo este um aspecto negativo relacionado a intensificação de sua produção. O processo empregado na fabricação de biodiesel vem sendo comumente realizado através da transesterificação, sendo possível verificar que este método apresenta alguns inconvenientes se comparado a interesterificação em meio pressurizado.

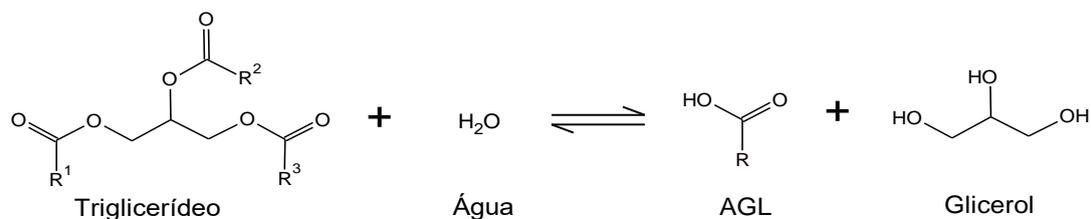
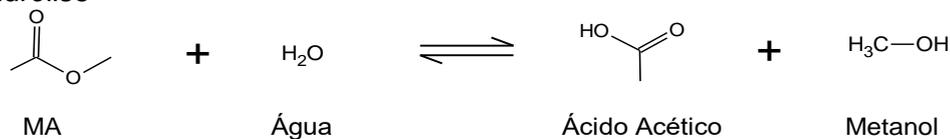
Dentre as vantagens relacionadas a interesterificação em meio pressurizado, utilizando o metil acetato como acil acceptor, pode-se citar, formação de produto com maior valor agregado do que o glicerol, não necessitar do uso de catalisador, retirada os processos de filtragem, lavagem e purificação, além da alta taxa de conversão, reação rápida, produção limpa, operação fácil e contínua, possibilidade de emprego de diversas matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres e água, sendo possível ainda a intensificação da produção de ésteres através de aditivos ao meio reacional.

**Figura 2** – Rota de reação entre triglicerídeos e ácidos graxos livres (AGL) com metil acetato (MA) como acil acceptor na presença de água.

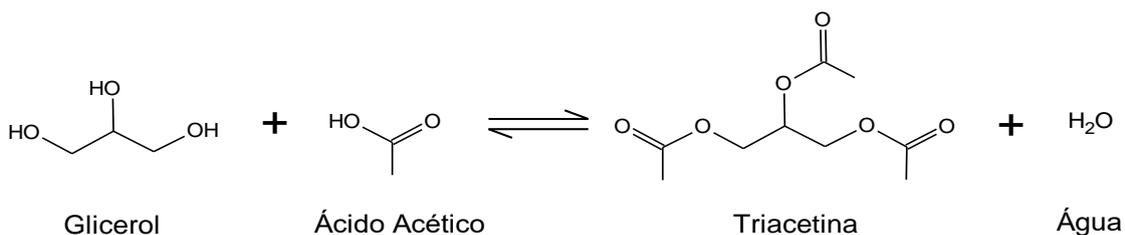
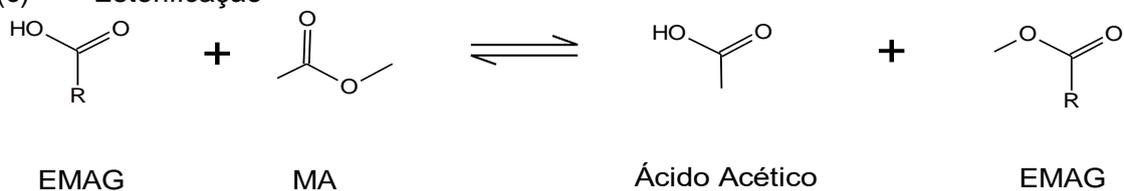
(a) Interesterificação



(b) Hidrólise



(c) Esterificação

Fonte: Postaue *et al.* (2019).**REFERÊNCIAS**

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Brasília, Brasil, Nov. 9, 2018.

ALMAGRBI, A. M.; GLISIC, S. B.; ORLOVIC, A. M. The phase equilibrium of triglycerides and ethanol at high pressure and temperature: The influence on kinetics of ethanolysis. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 61, p. 2-8, 2012.

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPAA, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 356–369, 2018.

ATABANI, A. E. *et al.* A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070–2093, 2012.

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Diário oficial da União. Brasília, 24 de março de 2016.

BRASIL. Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Introdução do Biodiesel na matriz energética, a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Diário oficial da União. Brasília, 13 de janeiro de 2005.

BOAKYE, P. G. *et al.* Synthesis of absorbent polymer films made from fatty acid methyl esters, glycerol, and glutaric acid: Thermal, mechanical, and porosity analyses. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 31, 2019.

CAMPANELLI, P., BANCHERO, M., MANNA, L., Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3675–3682, 2010.

CIRIMINNA, R. *et al.* Understanding the Glycerol Market. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 10, p. 1432-1439, 2014.

DESHPANDE, S.R., SUNOL, A.K., PHILIPPIDIS, G., Status and prospects of supercritical alcohol transesterification for biodiesel production. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, v. 6, n. 5, p. 1–15, 2017.

DONÁ, G. *et al.* Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 605–610, 2013.

Empresa de Pesquisa Energética (Brasil), Balanço Energético Nacional 2017: Ano base 2016. **Brazilian Energy Balance**, Rio de Janeiro: EPE, 182-291. 2017.

ESTEVEZ, R. A.; PEREIRA, R. G. Análise sobre a Evolução do Biodiesel no Brasil. **Espacios**, v. 37, n. 2, p. 5, 2016.

ESPINOSA, S. *et al.* Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 23, n. 2, p. 91–102, 2002.

FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. State of the art of biodiesel production under

supercritical conditions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 63, p. 173-203, 2017.

FERREIRA, J. S.; VOLSCHAN, I.; CAMMAROTA, M. C. o-digestion of sewage sludge with crude or pretreated glycerol to increase biogas production. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 22, p. 21811-21821, 2018.

FIVGA, A. *et al.* A review on the current state of the art for the production of advanced liquid biofuels. **Energy**, v. 7, n. 1, p. 46–76, 2019.

GEBREMARIAM, S.N., MARCHETTI, J.M., Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 74–84, 2018.

GHOLAMI, Z.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 39, p. 327–341, 2014.

GLISIC, S. B.; ORLOVIĆ, A. M. Review of biodiesel synthesis from waste oil under elevated pressure and temperature: Phase equilibrium, reaction kinetics, process design and techno-economic study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 708–725, 2014.

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

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

HEGEL, P. *et al.* Phase Transitions in a Biodiesel Reactor Using Supercritical Methanol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 19, p. 6360-6365, 2007.

KASTEREN, J.M.N.; NISWORO, A.P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. **Resources Conservation and Recycling**, v.50, n. 4, p.442–458, 2007.

KATRYNIOK, B. *et al.* Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v.12, p.2079-2098, 2010.

KHAN, T. M. Y *et al.* Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 37, p. 840–851, 2014.

KEERA, S. T.; SABAGH, S. M. EL; TAMAN, A. R. Castor oil biodiesel production and optimization. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 4, p. 979-984, 2018.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Two-Step Preparation for Catalyst-Free Biodiesel Fuel Production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 115, n. 1-3, p.113–116, 2004.

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. **Fuel**, v.190, p.328–350, 2017.

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

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.

LIM, S.; TEONG, L. K. Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, n. 3, p, 938-954, 2010.

LAMBA, N. *et al.* GIRIDHAR MADRAS, Biodiesel synthesis from *Calophyllum inophyllum* oil with different supercritical fluids. **Bioresource Technology**, v.241, p.767–774, 2017.

LAPUERTA, M. *et al.* Improvement of cold flow properties of a new biofuel derived from glycerol. **Fuel**, v. 242, p. 794-803, 2019.

MELLO, B. T. F. *et al.* Hydroesterification of crambe oil (*Crambe abyssinica* H.) under pressurized conditions. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p.110–119, 2017.

MELLO, B. T. F. *et al.* Methyl acetate as solvent in pressurized liquid extraction of crambe seed oil. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 145, p. 66-73, 2019.

MELERO, J. A. *et al.* Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, p. 1782-1791, 2007.

MONTOYA, M. F., SÁNCHEZ, F. A.; PEREDA, S. Equilibrium in Pressurized Systems (Sub and Supercritical). In: PEREIRA, C. G. **Thermodynamics of Phase Equilibria in Food Engineering**, Cambridge: Academic Press. 2019. p.385–418.

MOAZENI, F.; CHEN, Y.; ZHANG, G. Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review. **Journal of Clean Production**, v.216, p. 117-128, 2019.

NIZA, N. M. *et al.* Influence of impurities on biodiesel production from *Jatropha*

*curcas* L. by supercritical methyl acetate process. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.79, p.73–75, 2013.

NICOLOSI, G. *et al.* ONE - POT Process for the production of biodiesel and glycerol ether mixtures useful as biofuels, Patent n°. US9873843B2, 2018.

OLIVA, D. G. *et al.* Energy efficiency analysis of an integrated glycerin processor for PEM fuel cells: Comparison with an ethanol-based system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 2, p. 709–724, 2010.

PATIL, P. D. *et al.* Biodiesel fuel production from algal lipids using supercritical methyl acetate (glycerin-free) technology. **Fuel**, v. 195, p.201–207, 2017.

POSTAUE, N. *et al.* Continuous catalyst-free interesterification of crambe oil using methyl acetate under pressurized conditions. **Energy Conversion and Management**, v. 187, p. 398-406, 2019.

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

SANTOS, K.A., *et al.* Extraction of crambe seed oil using subcritical propane: Kinetics, characterization and modeling. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 104, p. 54–61, 2015.

SABOURIN-PROVOST, G.; HALLENBECK, P. C. High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 14, p. 3513–3517, 2009.

SALVI, B. L.; PANWAR, N. L., Biodiesel resources and production technologies – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 3680–3689, 2012.

SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, n. 2, p. 225-231, 2001.

SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1307–1313, 2009.

SANTOS, K. A. *et al.* Extraction of crambe seed oil using subcritical propane: Kinetics, characterization and modeling. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 104, p. 54–61, 2015.

SCHUCHARDTA, U.; SERCHELIA, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 199-210, 1998

SILVA, D. I. S. *et al.* Liquid–liquid and vapor–liquid equilibrium data for biodiesel reaction–separation systems. **Fuel**, v. 108, p. 269–276, 2013.

SILVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Biodiesel Production Through Non-Catalytic Supercritical Transesterification: Current State and Perspectives. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 2, p. 271 – 285, 2014.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n.1, p. 200–216, 2010.

SUSTERE, Z.; MURNIEKS, R.; KAMPARS, V. Chemical interesterification of rapeseed oil with methyl, ethyl, propyl and isopropyl acetates and fuel properties of obtained mixtures. **Fuel Processing Technology**, v. 149, p. 320–32, 2016.

SUBHEDAR, P. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted intensification of biodiesel production using enzymatic interesterification. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 67–75, 2016.

STEVANATO, N.; SILVA, C. Radish seed oil: Ultrasound-assisted extraction using ethanol as solvent and assessment of its potential for ester production. **Industrial Crops and Products**, v. 132, p. 283-291, 2019.

TAN, K. T. *et al.* Supercritical Alcohol Technology in Biodiesel Production: A Comparative Study between Methanol and Ethanol. **Energy Sources**, Part A, v. 33, n. 2, p.156–163, 2011.

TAN, K. T.; LEE, K. T. A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2452–2456, 2011.

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

WEN, D.; JIANG, H.; ZHANG, K. Supercritical fluids technology for clean biofuel production. **Progress in Natural Science**, v. 19, n. 3, p. 273–284, 2009.