

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

SARA APARECIDA MACHADO

Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia
aculeata*) pela rota etílica

Lorena – SP
2013

SARA APARECIDA MACHADO

Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*acrocomia aculeata*) pela rota etílica

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de concentração de Processos Catalíticos e Biocatalíticos.

Orientador: Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani

Edição reimpressa e corrigida

Lorena– SP
Fevereiro, 2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Machado, Sara Aparecida

Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica. / Sara Aparecida Machado. – ed. reimpr., corr.– 2013.
135 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2012.

Orientador: Domingos Sávio Giordani.

1. Óleo de macaúba 2. Esterificação (pré-tratamento) 3. Transesterificação alcalina 4. Ultrassom 5. Planejamento de experimentos 6. Biodiesel. I. Título. II. Giordani, Domingos Sávio, orient.

662.756 – CDU

DEDICATÓRIA:

*Este trabalho é dedicado aos meus pais, Benedito Luiz Machado
e Maria Aparecida Domingues Machado,
E à minha irmã Cárita Aparecida Machado .*

AGRADECIMENTOS

A Deus fonte de sabedoria e tranquilidade.

Ao Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani, pela amizade, dedicação e principalmente paciência dispensadas no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, que apesar das dificuldades sempre priorizaram os meus estudos e acreditaram no meu potencial.

À minha irmã, uma companheira de vida.

À minha família, que é fonte de segurança, alegria e amor.

Ao meu amor e melhor amigo.

Aos meus amigos.

Aos meus queridos companheiros de laboratório com quem dividi dias inesquecíveis.

À Prof.^a Dr.^a Jayne Carlos de Souza Barboza e ao Prof. Dr. Antonio Aarão Serra pela enorme disposição em ajudar sempre.

Aos técnicos e estagiários do DEQUI.

Ao meu amigo Bruno Cortez pela disponibilidade e companheirismo.

À Prof.^a Dr.^a Heizir Ferreira de Castro e a todos do Laboratório de Biocatálise.

À Prof.^a Dr.^a Maria Lucia Caetano Pinto da Silva e ao aluno Levi Ezequiel de Oliveira.

Ao Prof. Dr. Messias Borges Silva.

A todos que contribuíram para realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica.** 2012. 135p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2013.

Este trabalho objetivou explorar o óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) como matéria prima para produção de biodiesel, propondo uma via através da qual se possibilite a produção do biodiesel apesar da alta acidez do óleo. O processo proposto ocorreu em duas etapas de catálise homogênea, a primeira foi a reação de esterificação etílica dos ácidos graxos livres, catalisada por H_2SO_4 ; e a segunda é a transesterificação dos triglicerídeos remanescentes catalisada por álcali (KOH). A utilização das ondas ultrassônicas também foi investigada neste trabalho como potencializador do processo. Para determinação das melhores condições reacionais foi utilizado o delineamento experimental e para validação dos resultados utilizou-se análise de variância do modelo para as variáveis respostas índice de acidez na etapa de pré-tratamento e conversão de ésteres etílicos na etapa de transesterificação alcalina. Os resultados foram avaliados utilizando o software MINITAB 16. Na etapa de pré-tratamento os resultados demonstram que utilizando quantidades de H_2SO_4 de 2% (em massa), razão molar óleo:etanol de 1:9 e temperatura de 50 °C o índice de acidez foi reduzido de 19,25 mgKOH/g para 1,46 mgKOH/g em 2 h de reação. Com estes resultados foi possível a aplicação da reação de transesterificação alcalina. Na etapa de transesterificação alcalina com agitação mecânica as melhores condições determinadas pelo delineamento experimental foram de 1,5% (massa) de KOH, razão molar de 1:6 e temperatura de 45 °C em 30 min de reação as conversões alcançadas foram em torno de 100%. As reações processadas em banho ultrassônico e sonda ultrassônica apresentaram como principal vantagem a redução de tempo, sendo em que 10 min foram atingidas conversões próximas a 100%. As análises efetuadas nos ésteres etílicos de amêndoa de macaúba, obtidos a partir do processo em duas etapas, mostram que a viscosidade cinemática e densidade estão dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANP. Os níveis de glicerina total e livre também estão dentro do estabelecido pelas normas e indica que a purificação dos produtos de reação foi adequada.

Palavras-chave: Óleo de macaúba. Esterificação, pré-tratamento. Transesterificação alcalina. Ultrassom. Planejamento de Experimentos. Biodiesel.

ABSTRACT

MACHADO, S. A. **Study of biodiesel production from oil macaúba (*Acrocomia aculeata*) by ethylic route.** 2012. 135p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2013.

This study aimed to explore Macauba oil (*Acrocomia aculeata*) as an alternative raw material to the production of biodiesel, despite the high acid value of the oil. It was proposed a two-step process of homogeneous catalysis. The first step is the ethylic esterification of free fatty acids, catalyzed by H_2SO_4 ; the second is the transesterification catalyzed by alkali (KOH). The use of ultrasonic irradiation was also investigated in this work. Factorial design was used to determine the best reaction conditions and analysis of variance was used to evaluate the mathematical model for the variable responses, such as the acid level in the pre-treatment and conversion of ethyl esters in alkaline transesterification step. The results were evaluated using the software MINITAB 16. In the first step, the acid catalyzed reaction was carried out with 9:1 molar ratio ethanol-to-oil in the presence of 2% w/w H_2SO_4 at 50 °C for 2 hours and the acid value of Macauba oil was reduced from 19 mgKOH/g to 1,46 mgKOH/g. With these results, it was possible the application of alkaline transesterification reaction. In the alkaline transesterification under mechanical stirring, the optimal experimental conditions were 1.5% (mass) of KOH molar ratio of 1:6 and temperature of 45 °C in 30min. Conversions of approximately 100 % were achieved in this process. The reactions that were processed in ultrasonic bath and probe presented as the major advantage the reduction of the time, conversions of approximately 100% were achieved in 10 min. The analysis of the ethyl esters obtained from this two-step process show that the kinematic viscosity and density are within the parameters established by the ANP. The levels of total and free glycerol are also within the established standards and indicate that purification of products were adequate.

Keywords: Oil macauba. Esterification, pre-treatment. Alkaline transesterification. Ultrasound. Design of Experiments. Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Gráfico das matérias primas para produção de biodiesel	31
Figura 2- Mecanismo da reação de esterificação.....	40
Figura 3- Reação de transesterificação	44
Figura 4 - Etapas da reação de transesterificação.....	45
Figura 5 - Mecanismo da reação de transesterificação alcalina.....	47
Figura 6 - Reação do metóxido de sódio com etanol formando metanol e etóxido de sódio (MARCINIUK, 2007)	48
Figura 7 - (a) Reação do álcool com hidróxido de sódio formando o alcóxido de sódio e água; (b) Reação de hidrólise do éster; (c) Reação do carbonato de potássio com álcool (MARCINIUK, 2007)	48
Figura 8 - Reações secundárias da transesterificação de óleos vegetais por catálise básica formando sabões: (a) saponificação do éster formado e (b) neutralização dos ácidos graxos livres.....	49
Figura 9 - Mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos (GARCIA, 2006)	50
Figura 10 - Frutos de macaúba (RURALSementes)	58
Figura 11- Esquema reacional da reação de pré-tratamento.....	65
Figura 12 - Fluxograma reacional da etapa de pré-tratamento	67
Figura 13 - Sistema reacional da etapa de pré-tratamento assistida por ondas ultrassônicas	69
Figura 14 - Sistema reacional da reação de pré-tratamento em reator de 3,5L....	71
Figura 15 - Transesterificação alcalina em banho ultrassônico	73
Figura 16 - Transesterificação alcalina em sonda ultrassônica.....	74

Figura 17 - Região entre 4,35 a 4,05 ppm dos espectros simulados de RMN ¹ H dos TG, DG, MG e ésteres etílicos (GARCIA, 2006)	77
Figura 18 - Desdobramento dos picos de ressonância segundo a regra do n+1 (GARCIA, 2006).....	78
Figura 19 - Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio do CH ₂ etoxílico dos ésteres etílicos (GARCIA, 2006)	78
Figura 20 - Gráfico de Pareto	88
Figura 21 - Gráfico dos efeitos principais na média de índice de acidez	89
Figura 22 - Gráfico das interações dos fatores principais no índice de acidez	90
Figura 23 - Gráfico da diminuição de índice de acidez	96
Figura 24 - Óleo de amêndoa de macaúba (29,82 mgKOH/g); Óleo de Polpa de macaúba (32,64mgKOH/g); Óleo de polpa de macaúba (119,76mgKOH/g).	97
Figura 25 - Redução de índice de acidez na etapa de pré-tratamento	100
Figura 26 - Espectro de RMN H ¹ para óleo de amêndoa de macaúba	104
Figura 27 - Espectro de RMN H ¹ para óleo de amêndoa de macaúba submetido a etapa de pré-tratamento	105
Figura 28 - Espectro de RMN H ¹ para óleo de amêndoa de macaúba submetido a etapa de transesterificação alcalina.....	105
Figura 29 - Gráfico de Pareto para conversão de ésteres etílicos	106
Figura 30 - Gráfico dos efeitos na média de conversão de ésteres etílicos.....	107
Figura 31 - Gráfico das interações dos fatores principais na conversão de ésteres etílicos.....	108
Figura 32 - Gráfico de Pareto para conversão de ésteres etílicos em banho ultrassônico.....	113

Figura 33 - (a) Gráfico da influência dos fatores na média de conversão de ésteres etílicos em banho ultrassônico; (b) Gráfico das interações dos fatores principais na conversão de ésteres etílicos em banho ultrassônico.....	114
Figura 34 - Gráfico de Pareto para conversão de ésteres etílicos em sonda ultrassônica.....	116
Figura 35 - (a) Gráfico da influência dos fatores na média de conversão de ésteres etílicos em sonda ultrassônica; (b) Gráfico das interações dos fatores principais na conversão de ésteres etílicos em sonda ultrassônica	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do biodiesel segundo as normas ANP 07/2008 (Brasil), ASTM D 6751-02(Estados Unidos) e EN 14214 (União Européia – EU)	34
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de catalisador utilizados na transesterificação	53
Tabela 3 - Comparação entre os métodos de transesterificação alcalina	56
Tabela 4 - Equipamentos utilizados do desenvolvimento do trabalho.....	62
Tabela 5 - Métodos utilizados na caracterização da matéria prima	63
Tabela 6 - Fatores e níveis adotados na etapa de esterificação	68
Tabela 7- Matriz Planejamento Experimental 2^3 com 3 réplicas no ponto central.	68
Tabela 8 - Fatores e níveis adotados na etapa de transesterificação alcalina	72
Tabela 9 - Matriz Planejamento Experimental 2^3 com 3 réplicas no ponto central referente à reação de transesterificação alcalina.....	72
Tabela 10 - Fatores e níveis adotados na etapa de transesterificação alcalina assistida por ondas ultrassônicas	75
Tabela 11 - Matriz Planejamento Experimental 2^2 com 3 réplicas no ponto central referente a reação de transesterificação alcalina assistida por ondas ultrassônicas.....	75
Tabela 12 - Caracterização dos óleos de amêndoa e polpa de macaúba	84
Tabela 13 - Composição de ácidos graxos do óleo de amêndoa de macaúba	85
Tabela 14 - Massa molar média de ácidos graxos e triglicerídeos do óleo de amêndoa de macaúba	86
Tabela 15 - Matriz de planejamento experimental 2^3 da etapa de esterificação ácida	87
Tabela 16 - Estimativa dos efeitos e coeficientes para índice de acidez	92

Tabela 17- Análise de variância para índice de acidez.....	93
Tabela 18 - Redução de índice de acidez para óleos de macaúba com diferentes índices de acidez	98
Tabela 19 - Aplicação das ondas ultrassônicas na etapa de pré-tratamento.....	99
Tabela 20 - Índice de acidez das reações realizadas em reator de 3,5L	102
Tabela 21 - Matriz de planejamento experimental 2^3 da etapa de transesterificação alcalina com agitação mecânica	103
Tabela 22 - Estimativas dos efeitos e coeficientes para conversão de ésteres etílicos.....	109
Tabela 23 - Análise de variância para conversão de ésteres etílicos	110
Tabela 24 - Matriz de planejamento experimental 2^2 da etapa de transesterificação alcalina assistida pelas ondas ultrassônicas.....	112
Tabela 25 - Estimativa dos efeitos e coeficientes para a transesterificação alcalina em banho ultrassônico.....	115
Tabela 26 - Análise de variância para conversão de ésteres etílicos em banho ultrassônico.....	115
Tabela 27 - Estimativa dos efeitos e coeficientes para a transesterificação alcalina em sonda ultrassônica.....	118
Tabela 28 - Análise de variância para conversão de ésteres etílicos em sonda ultrassônica.....	118
Tabela 29 - Análise do tempo de conversão de ésteres etílicos em banho ultrassônico e sonda ultrassônica.....	119
Tabela 30 - Caracterização dos ésteres etílicos de amêndoa de macaúba (EEAM)	123

LISTA DE ABREVIações

AGL – Ácidos graxos livres

ANP – Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis

ANOVA – Análise de variância (Analysis of variance)

AOCS – Sociedade Americana de Óleo e Química (American Oil Chemistry's Society)

ASTM – Padrões Americanos de Teste para Materiais (American Standards Tests for Material)

%CEE – Percentual de conversão em ésteres etílicos

CEE – Conversão em ésteres etílicos

DG – Diglicerídeos ou diacilglicerídeos

DTG – 1ª derivada da curva de degradação térmica

EE – Ésteres Etílicos

%EE – Percentual em ésteres etílicos

EN – Normalizações Europeias (European Normalizations)

F – Fator estatístico utilizado para avaliar a significância da fonte de variabilidade

GL- Grau de Liberdade

IA – Índice de Acidez

% m/m – Percentual mássico de uma substância em relação a outra

MG – Monoglicerídeos ou monoacilglicerídeos

MME – Ministério das Minas e Energia

MQ- Média da Soma de Quadrados (SQ dividida pelo GL)

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear do Próton de Hidrogênio (o índice 1 refere-se ao número de prótons).

SQ - Soma dos Quadrados

TGA – Termogravimetria

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 BIODIESEL	25
2.2 INSERÇÃO DO BIODIESEL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA	28
2.3 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL	33
2.4 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL	35
2.4.1 CRAQUEAMENTO TÉRMICO (PIRÓLISE)	36
2.4.2 MICRO EMULSIFICAÇÃO	38
2.4.3 ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS	38
2.4.4 TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS	43
2.4.5 TRANSESTERIFICAÇÃO SOB INFLUÊNCIA DE ONDAS ULTRASSÔNICAS	54
2.4.6 A UTILIZAÇÃO DA MACAÚBA COMO MATÉRIA PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	58
3. MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 MATERIAIS	61
3.2 EQUIPAMENTOS	62
3.3 METODOLOGIA	63
3.3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA	63
3.3.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO ÓLEO DE AMÊNDOA DE MACAÚBA	64
3.3.3 CÁLCULO DA MASSA MOLECULAR MÉDIA DO ÓLEO	65
3.3.4 SISTEMAS REACIONAIS DA ETAPA DE PRÉ-TRATAMENTO (ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA).	65
3.3.5 PURIFICAÇÃO DO MEIO REACIONAL APÓS ETAPA DE PRÉ-TRATAMENTO	66
3.3.6 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DA ETAPA DE PRÉ-TRATAMENTO	67
3.3.7 ESTUDO DO EFEITO DAS ONDAS ULTRASSÔNICAS NA ETAPA DE PRÉ-TRATAMENTO	68

3.3.8	OBTENÇÃO DA CURVA DE DIMINUIÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ	69
3.3.9	PREPARO DO MEIO REACIONAL PARA ETAPA DE TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA	70
3.3.10	SISTEMAS REACIONAIS DA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA	71
3.3.11	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA	72
3.3.12	SISTEMAS REACIONAIS DA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA ASSISTIDA POR ONDAS ULTRASSÔNICAS	73
3.3.13	TRATAMENTO DO MEIO REACIONAL APÓS AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA	75
3.3.14	ANÁLISES DE ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN ¹ H)	76
3.3.15	QUANTIFICAÇÃO DAS TRANSESTERIFICAÇÕES POR RMN ¹ H	76
3.3.16	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PLANEJAMENTO	79
3.3.17	CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS	80
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
4.1	ANÁLISES DA MATÉRIA PRIMA	81
4.2	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO ÓLEO DE AMÊNDOA DE MACAÚBA	84
4.3	ESTUDO DA ETAPA DE PRÉ-TRATAMENTO	86
4.3.1	ANÁLISE DE SIGNIFICÂNCIA DOS FATORES INDEPENDENTES NO ÍNDICE DE ACIDEZ	88
4.3.2	ANÁLISE DA SIGNIFICÂNCIA DO MODELO MATEMÁTICO PARA ETAPA DE PRÉ-TRATAMENTO	90
4.3.3	CURVA DE DIMINUIÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ	96
4.3.4	APLICAÇÃO DA ETAPA DE PRÉ-TRATAMENTO A ÓLEOS DE MACAÚBA COM DIFERENTES ÍNDICES DE ACIDEZ	97
4.3.5	APLICAÇÃO DA SONOQUÍMICA NA ETAPA DE PRÉ-TRATAMENTO	98
4.4	PREPARAÇÃO DO MEIO REACIONAL PARA A ETAPA DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA	101
4.5	ETAPA DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA COM AGITAÇÃO MECÂNICA	102

4.5.1 ANÁLISE DE SIGNIFICÂNCIA DOS FATORES INDEPENDENTES NA CONVERSÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS (CEE) -----	106
4.5.2 ANÁLISE DA SIGNIFICÂNCIA DO MODELO MATEMÁTICO PARA CONVERSÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS-----	108
4.6 ETAPA DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA ASSISTIDA POR ONDAS ULTRASSÔNICAS --	111
4.6.1 TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA EM BANHO ULTRASSÔNICO -----	112
4.6.2 TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA EM SONDA ULTRASSÔNICA -----	116
4.6.3 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA AS REAÇÕES ASSISTIDAS POR ULTRASSOM-	119
4.7 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA -----	119
4.8 AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO GLOBAL DO PROCESSO EM DUAS ETAPAS -----	120
4.8.1 RENDIMENTO NA ETAPA DE PRÉ-TRATAMENTO -----	120
4.8.2 RENDIMENTO NA ETAPA DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA-----	121
4.9 CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS PROVENIENTES DOS ÓLEOS DE AMÊNDOA DE MACAÚBA (EEAM) -----	123
5 CONCLUSÕES-----	124
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS -----	126
REFERÊNCIAS-----	127

1. INTRODUÇÃO

A instabilidade no preço do petróleo juntamente com o crescente senso ecológico têm alavancado pesquisas em busca de alternativas energéticas para substituição de combustíveis fósseis. Neste contexto o biodiesel aparece como uma alternativa promissora.

As vantagens do uso do biodiesel são várias, entre elas destacam-se o fato de ser produzido a partir de fontes renováveis de energia, de não requerer grandes adaptações nos motores a diesel existentes e emissão de um espectro de poluentes em quantidade e qualidade muito menos danosas à natureza (RAMOS et al., 2003).

Muitos processos podem ser utilizados para a produção de biodiesel. O mais utilizado é o processo de transesterificação no qual os triglicerídeos reagem com álcoois de cadeia curta, na presença de um catalisador. Atualmente o biodiesel é predominantemente preparado utilizando catalisadores alcalinos, como metóxidos e hidróxidos de sódio e potássio. No entanto este processo não pode ser utilizado com matérias primas que apresentem um alto teor de ácidos graxos livres. A presença de ácidos graxos em conjunto com catalisadores básicos leva à formação de sabão, dificultando a separação e diminuindo o rendimento da reação (EL-MASHAD; ZHANG; AVENA-BUSTILLOS, 2008).

Por requerer matéria prima com alta qualidade, o processo de transesterificação alcalina torna o biodiesel caro, porque agrega a ele o preço do refino do óleo. Na tentativa de tornar o preço do biodiesel mais competitivo, alternativas vêm sendo estudadas no sentido de viabilizar a utilização de matérias primas de baixo custo, como óleo residual de frituras e óleos que contenham altos teores de ácidos graxos, como o óleo de macaúba. Uma das alternativas é a utilização do processo de esterificação ácida como etapa de pré-tratamento. A aplicação da catálise ácida para esterificação dos ácidos graxos livres dos óleos ou gorduras como pré-

tratamento para uma catálise básica é aplicada para evitar a formação de sabões e aumentar o rendimento da reação (ARANDA et al., 2008).

O Brasil, com seu clima tropical e solo ricamente irrigado, apresenta enorme facilidade de crescimento de diversas espécies com alto rendimento em óleo. Entre elas, está a macaúba (*Acrocomia aculeata*), também conhecida como bocaiuva, uma palmeira arborescente perene, frutífera, tipicamente brasileira e com ampla distribuição geográfica. Da macaúba são extraídos dois óleos, o óleo de polpa e o óleo da amêndoa. Na composição química do óleo de amêndoa predominam os ácidos láurico, oleico e mirístico, já no óleo de polpa predominam os ácidos oleico e palmítico. Este perfil de ácidos graxos torna o óleo da macaúba atraente para a produção de biodiesel.

Este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de um processo em duas etapas para obtenção de biodiesel a partir dos óleos de macaúba de alta acidez, bem como a investigação da utilização da sonoquímica nas etapas de pré e pós-tratamento. Para isto, o planejamento de experimentos foi utilizado como ferramenta para avaliar as melhores condições reacionais na etapa de pré-tratamento, na etapa de transesterificação alcalina com agitação mecânica e na transesterificação alcalina assistida por ultrassom. Os resultados foram avaliados através do software Minitab 16[®].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel

O crescente desenvolvimento social e tecnológico, acompanhado pelo aumento da população mundial, têm resultado em uma grande demanda de energia. Em 2010, dados apresentados pela Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustível (ANP) mostraram que, enquanto a produção mundial de petróleo teve um crescimento de 2,3% em relação a 2009, o consumo, neste mesmo período, teve um aumento de 3,2% (ANP, 2011). Dados como este nos fornecem indícios do futuro esgotamento das reservas de petróleo e da necessidade de substituição destes combustíveis por combustíveis de caráter renovável.

Além da escassez das reservas petrolíferas, outro aspecto que também vem sendo discutido pela comunidade científica, órgãos governamentais e sociedade de forma cada vez mais intensa, é que o uso de combustíveis fósseis para a geração de energia gera gases poluentes para a atmosfera durante a combustão nos motores, contribuindo para o efeito estufa e outros danos à vida na Terra.

Neste contexto, o biodiesel aparece como uma alternativa para substituir o diesel mineral. O biodiesel é uma fonte de energia renovável e ecologicamente correta obtida a partir de óleos e gorduras. Quimicamente, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de transesterificação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com álcoois, geralmente de cadeia carbônica curta, tais como metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático (BAIL, 2008).

Apesar de apresentar algumas desvantagens concernentes ao seu uso (maior instabilidade oxidativa, maior ponto de névoa, menor poder calorífico e aumento das emissões de NOx), o biodiesel apresenta inúmeras

características que justificam a sua utilização, uma vez que estas desvantagens podem ser superadas pela adição de aditivos e otimização de processos desenvolvidos a partir do conhecimento aprofundado de suas propriedades (LIMA, 2007).

As principais vantagens apresentadas pelo uso do biodiesel como substituto parcial ou integral do diesel são: a biodegradabilidade e baixa toxicidade, balanço energético favorável contribuindo para a redução do efeito estufa, em concordância com as exigências do Protocolo de Kyoto. Além disso, o biodiesel apresenta vantagens técnicas tais como: isenção de enxofre e compostos aromáticos em sua composição, proporcionando uma combustão mais limpa e sem a formação de SO_2 (gás que provoca a formação de chuva ácida) e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos); um maior ponto de fulgor que o diesel mineral, o que significa que o biodiesel não é inflamável nas condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, proporcionando uma maior segurança em sua utilização (BAIL, 2008; SILVA, 2005).

O biodiesel possui uma viscosidade apropriada para a queima nos motores diesel, aspecto que se reflete no mecanismo de atomização do jato de combustível (sistema de injeção) no processo de combustão. Com uma excelente capacidade lubrificante, pode proporcionar maior vida útil aos equipamentos dos motores diesel nos quais forem empregados. Possui também um alto número de cetano o que ocasiona um elevado poder de autoignição e de combustão, aspecto que se reflete de modo especial na partida “a frio”, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores diesel (BAIL, 2008; SILVA, 2005).

Segundo Lima et al.(2007), o uso de biodiesel como combustível vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro, pois a cadeia de produção deste combustível tem um potencial promissor em vários setores, tais como, social, ambiental e tecnológico. O biodiesel abre oportunidades de geração de emprego no campo, valorizando a mão de obra rural, bem como no setor industrial valorizando a mão de obra especializada na produção do combustível.

Cabe ressaltar que além do aspecto técnico ambiental e social, a produção de biodiesel desempenha um papel importante no reforço da segurança energética de uma nação. Praticamente todos os países possuem condições de prover parte de suas necessidades energéticas (em particular no setor de transportes) a partir de biocombustíveis, ao contrário dos recursos fósseis, concentrados em áreas pontuais do globo, muitas delas sujeitas a conflitos políticos (LIN et al., 2011; VILLELA, 2009).

Contudo, a produção de biodiesel não é capaz de promover a independência mundial das reservas petrolíferas, uma vez que o metanol, principal agente esterificante utilizado, é produzido principalmente através da indústria petroquímica. Neste sentido, a produção de biodiesel a partir do uso do etanol seria uma alternativa promissora uma vez que em algumas regiões, a disponibilidade de matéria prima e tecnologia permite a produção economicamente viável do etanol por processos fermentativos, possibilitando a produção de um biodiesel totalmente renovável e competitivo economicamente.

Outra questão importante a ser discutida é com relação à escolha de insumos para obtenção de biodiesel já que a principal barreira à utilização do biodiesel em grande escala é o alto custo de produção ocasionado em grande parte pelo custo da matéria prima. Para isso, três critérios devem ser levados em consideração: viabilidade técnica e econômica para obtenção do óleo e gordura em escala suficiente para atender a demanda pelo biodiesel; viabilidade técnica e econômica na transformação do óleo em biocombustível e garantias que o produto final atenda as especificações do combustível obtido (SUAREZ et al., 2009).

Além do aspecto econômico, outra preocupação crescente é com relação à crise mundial de alimentos. Pesquisadores argumentam que esta crise pode ser agravada pelo deslocamento das áreas utilizadas para o cultivo de alimentos para a produção de biocombustíveis. Neste sentido crescem as pesquisas na busca de matérias-primas que atendam a demanda necessária à produção de biodiesel, sem competir com o setor alimentício (SUAREZ et al., 2007).

Atualmente, três oleaginosas são produzidas em larga escala e têm importância diferenciada no mercado internacional de óleos vegetais, sendo responsáveis por mais de 80% da produção de biodiesel global: a palma africana (ou dendezeiro), única oleaginosa da qual se extrai dois óleos, o óleo de palma ou dendê (da polpa do fruto) e óleo de palmiste (da semente); a soja, historicamente, a oleaginosa mais cultivada no mundo, principalmente para a obtenção de farelo, fonte proteica usada em larga escala na alimentação e a colza, principal oleaginosa produzida na Europa e insumo mais usado hoje para a produção de biodiesel (VILLELA, 2009).

2.2 Inserção do biodiesel na matriz energética brasileira

Desde meados do século XX o governo brasileiro vem incentivando a inserção de fontes renováveis na matriz energética brasileira, seja através da ênfase na energia hidroelétrica, seja através de investimentos em biomassa (BARTSCH, 2008).

A partir da década de 70, em decorrência da crise mundial de petróleo, o Brasil desenvolveu um grande programa para diminuição da demanda por gasolina, o programa PROÁLCOOL. Além do PROÁLCOOL foi desenvolvido em 1980, o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes (PRÓ-ÓLEO) elaborado pela Comissão Nacional de Energia. No escopo deste programa previa-se a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel e uma substituição integral em longo prazo, além de, propor como alternativa tecnológica a rota de transesterificação de diversos óleos e gorduras oriundos da atividade agrícola e do setor extrativista. Neste período foram desenvolvidas as primeiras patentes brasileiras sobre o processo de transesterificação. Em 1986, devido à estabilidade no preço do petróleo, o programa foi abandonado pelo governo federal, entretanto os estudos prosseguiram nas universidades e centros de pesquisas (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

A imperativa construção de uma matriz energética diversificada e a urgente necessidade de erradicação da miséria no país, além da busca pela inclusão social e desenvolvimento regional, fez com que o governo optasse pela retomada dos investimentos nos biocombustíveis. Em 2002, houve a primeira iniciativa neste sentido com a Portaria nº 702/02 do Ministério da Ciência & Tecnologia (MCT), a qual instituiu uma rede de pesquisa para a implementação definitiva do biocombustível na matriz energética brasileira e que ficou conhecida como PROBIODIESEL – Programa Brasileiro de Biodiesel. Em 2004, o programa foi renomeado e passou a ser chamado de Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB).

O PNPB tinha como principal objetivo a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, da produção e uso do biodiesel, enfatizando a inclusão social e o desenvolvimento regional através da geração de emprego e renda (SUAREZ, 2006).

Com o objetivo de estruturar uma base científico-tecnológica para apoiar e orientar o PNPB, foi implementada também em 2004 a Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB). A RBTB foi criada pelo Ministério de Ciência e Tecnologia com o intuito de articular os diversos agentes envolvidos na pesquisa, no desenvolvimento e na produção de biodiesel de forma a identificar os gargalos tecnológicos da área (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

Em 2005 o biodiesel foi introduzido definitivamente na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097. A partir da publicação dessa lei, a ANP assumiu a regulação e fiscalização das atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura diesel-biodiesel (BX).

O biodiesel puro recebe a denominação B100, enquanto às misturas é atribuída a sigla BX, em que X representa a porcentagem de biodiesel na mistura. Desta maneira, a mistura contendo 98 % (v/v) de óleo diesel e 2 % (v/v) de biodiesel é identificada como B2.

Com a entrada do biodiesel no mercado nacional, o Brasil iniciava um novo ciclo do setor de energia e reforçava a promoção do uso de fontes renováveis e a diversificação da matriz energética. Além de promover uma expressiva economia, reduzindo as importações do diesel de petróleo, visava contribuir para preservar o meio ambiente e estimular a inclusão social de milhares de brasileiros (MME, 2011).

Quando se fala em biodiesel, o Brasil tem reais condições de despontar como um fornecedor de peso no cenário mundial, uma vez que o país tem em sua geografia grandes vantagens por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais, bem como a disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas levando a um enorme potencial para produção de agroenergéticos. Além disso, o Brasil explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui o maior potencial para expansão agrícola do mundo (BIODIESEL NO BRASIL, 2011).

Há também a grande diversidade de opções para produção de biodiesel, tais como a palma e o babaçu no norte, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste e recentemente a macaúba que pode ser encontrada em praticamente todo território brasileiro.

No entanto, a principal matéria prima para a produção de biodiesel (B100) no Brasil ainda é a soja. Em 2010 foram consumidos cerca de dois milhões de metros cúbicos de óleo de soja. A utilização da soja como matéria prima não é favorável uma vez que a sua utilização eleva seu custo no mercado internacional e conseqüentemente o preço do biodiesel. Além disso, a soja apresenta baixa produtividade (700L de biodiesel/ hectare) além de ser utilizada na alimentação humana e animal (ANP, 2011; DA COSTA; PEREIRA; ARANDA, 2010).

A segunda matéria-prima no ranking de produção das usinas é o sebo bovino, seguido pelo óleo de algodão. Outras matérias graxas também são utilizadas como insumos para a produção de biodiesel, dentre elas pode-se citar óleo de fritura usado, óleo de palma, gordura de frango e porco. As principais matérias primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil estão apresentadas na Figura 1.

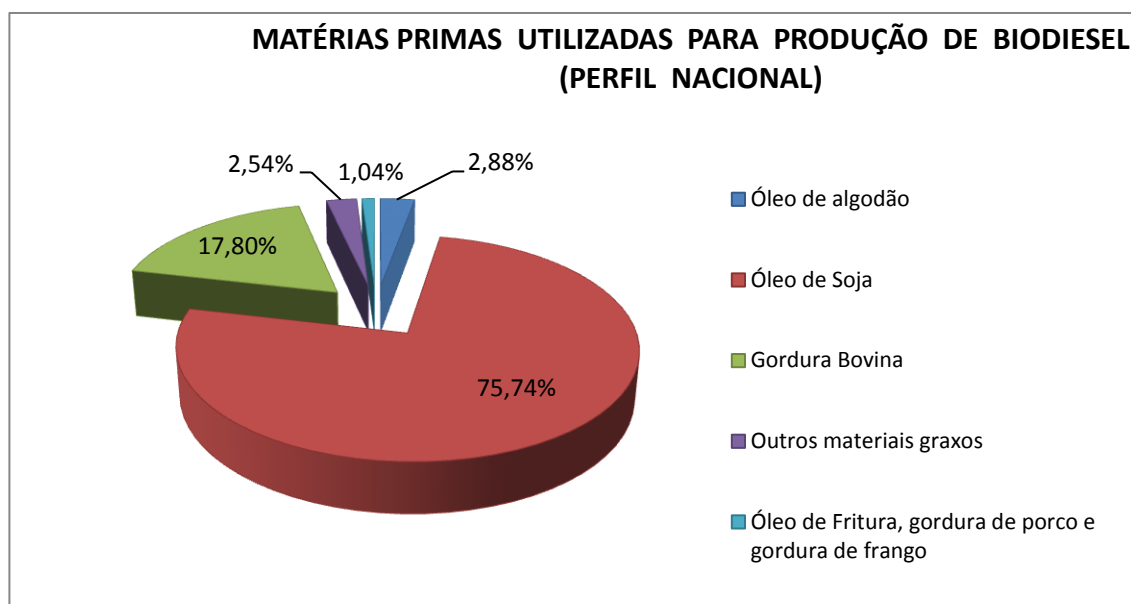


Figura 1- Gráfico das matérias primas para produção de biodiesel
(ADAPTADO: ANP, 2012)

O Brasil possui claras vantagens competitivas na produção de energia renovável. O etanol de cana-de-açúcar produzido no Brasil, por exemplo, é o biocombustível mais competitivo do planeta, sendo o único capaz de competir com seu correlato fóssil sem necessidade de estímulo governamental (VILLELA, 2009).

Cerca de 45% da energia e 19% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. Atualmente existem 64 usinas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 19.397,95 m³/dia (ANP, 2012).

Das 54 empresas que produziram biodiesel (B100) em 2010, 51 adotaram a rota metálica representando 96,7% desta produção. O consumo total de metanol empregado foi de 279,4 mil m³. Em contrapartida, duas empresas localizadas nas regiões Sudeste e uma na Centro-Oeste produziram biodiesel (B100) pela rota etílica, representando 3,3% da produção total de biodiesel do país (ANP, 2011).

Apesar do metanol ser preferível no processo de transesterificação devido a sua alta reatividade e baixo preço, para o Brasil o uso da rota etílica apresenta vantagens, pois estimula o desenvolvimento do setor sucroalcooleiro, gerando novos investimentos, emprego e renda, assim como garante a produção de um biodiesel totalmente renovável e sustentável.

Em 2009 o biodiesel teve sua comercialização impulsionada pelo aumento do seu teor da adição deste energético ao diesel, de 3% para 4%, ocorrido em julho. Com isso, as vendas de biodiesel sofreram um aumento de 39% em relação a 2008. Em janeiro de 2010, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) determinou o uso do percentual obrigatório de 5% (B5).

Recentemente a ANP autorizou a utilização do Diesel B20 nos geradores de energia elétrica de apoio da Rio+20, os quais funcionaram durante todo o evento, no Riocentro. Esta é a segunda vez que o B20 é utilizado em geradores num grande evento no Rio de Janeiro. A primeira vez foi no Rock in Rio, realizado em setembro de 2011. Além disso, a ANP já autorizou o seu uso em diversas frotas cativas (principalmente de ônibus urbanos), com excelentes resultados. Estudos sobre a questão das emissões de gases e partículas decorrentes do uso do biodiesel, dentre os quais se destaca o trabalho realizado pela Environmental Protection Agency, indicam que o uso de biodiesel de soja, em um percentual de 20% em óleo diesel fóssil, proporcionaria redução média de 10% na emissão de material particulado e de monóxido de carbono e 20% de hidrocarbonetos (ANP, 2012).

Com a disseminação do consumo de etanol e do biodiesel, o Brasil vem reforçar a posição pioneira na utilização de fontes de energia renováveis (ANP, 2010).

2.3 Especificações do biodiesel

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões, com o objetivo de limitar os teores de contaminantes para que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho e a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LÔBO; FERREIRA, 2009).

Desta maneira, as especificações do biodiesel avaliam as características estruturais da matéria prima, o processo de produção (eficiência da reação de síntese, separação dos ésteres, eliminação do excesso de álcool, lavagem e outros tratamentos relacionadas com as etapas do processo de produção), além de avaliar a qualidade do biodiesel durante o processo de armazenamento (GARCIA, 2006; LÔBO; FERREIRA, 2009).

No Brasil, a especificação dos padrões de qualidade do biodiesel foi realizada segundo a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e normas internacionais como a American Society for Testing and Materials (ASTM), International Organization for Standardization (ISO) e Comité Européen de Normalisation (CEN) (RESOLUÇÃO ANP 7, 2008).

Como pode ser observado na Tabela 1, várias propriedades foram padronizadas, tais como massa específica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, teor de enxofre, número de cetano, teor de glicerina livre e total dentre outros. É de grande importância que o biodiesel brasileiro atenda às especificações mínimas de qualidade, o que não somente preservaria a integridade dos veículos automotores, mas também atenderia aos padrões internacionais do produto.

Tabela 1 - Especificações do biodiesel segundo as normas ANP 07/2008 (Brasil), ASTM D 6751-02(Estados Unidos) e EN 14214 (União Européia – EU)

Característica	Unidade	Brasil	EUA	UE
		ANP 07/2008	ASTM 6751	EM 14214
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica 20° C	kg/m ³	850-900	---	860-900
Viscosidade cinemática 40° C	mm ² /s	3,0-6,0	1,9-6,0	3,5-5,0
Ponto de fulgor	°C	≥100	≥130	≥120
Ponto de névoa	°C	19	---	---
Enxofre total	mg/Kg	≤50	≤15	≤10
Cinzas sulfatadas	%massa	≤0,02	---	≤0,02
Teor de água	ppm	≤500	≤500	≤500
Água e sedimentos	% vol	---	---	≤0,02
Número de cetano		Anotar	≥47	≥51
Índice de acidez	mgKOH/g	≤0,5	≤0,8	≤0,5
Estabilidade oxidativa (a 110°C)	---	≥6	---	≥6
Teor de metanol ou etanol	%massa	≤0,2	---	≤0,2
Glicerol Livre	%massa	≤0,02	≤0,02	≤0,02
Glicerol Total	%massa	≤0,25	≤0,24	≤0,25
Teor de fósforo	ppm	≤10	≤10	≤10
Metais alcalinos	ppm	≤5	---	≤5
Teor de éster	%massa	≥96,5	---	≥96,5
Índice de iodo	g/100g	Anotar	---	≤120

FONTE: HOEKMAN et al., 2012; RESOLUÇÃO ANP 7, 2008

2.4 Processos de obtenção de biodiesel

Dentre as fontes de biomassa, os óleos vegetais têm sido a principal escolha na consolidação de programas de energia renovável porque possibilitam o fortalecimento da agroindústria regional e a geração descentralizada de energia, servindo de apoio à agricultura familiar e oferecendo alternativas a problemas econômicos e socioambientais (RAMOS et al. 2003).

Apesar de energeticamente favorável, o uso direto de óleos vegetais como combustível para motores é problemático, devido a sua alta viscosidade, o que ocasiona uma baixa atomização do combustível e conseqüentemente formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção entre outros. Além disso, a utilização de óleos e gorduras diretamente nos motores leva à formação da acroleína, um componente tóxico produzido a partir da queima do glicerol (KNOTHE; GERPEN; RAMOS, 2006, SCHUCHARDT et al., 1996).

Para tornar os óleos apropriados para o uso como combustível do ciclo diesel, consideráveis esforços foram conduzidos com o objetivo de promover algumas modificações nas suas propriedades para aproximá-las às do diesel mineral. Dentre as alternativas estudadas destacam-se o craqueamento, também conhecido como pirólise, a micro emulsão e a utilização de blendas de óleo e diesel.

Entretanto a utilização destes processos na transformação de óleos produz um combustível que ainda apresenta problemas relacionados à formação de depósitos de carbono (LIN et al., 2011).

Além disso, apesar da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, definir o biodiesel como qualquer combustível alternativo de natureza renovável que possa ser empregado na substituição do diesel de petróleo em motores do ciclo Diesel, o único biodiesel já regulamentado no território brasileiro

corresponde aos ésteres alquílicos de óleos ou gorduras que são obtidos através de uma reação de transesterificação.

O processo de transesterificação converte triglicerídeos em ésteres com propriedades similares às do diesel mineral. Atualmente a transesterificação é o processo amplamente utilizado na indústria para conversão de óleos e gorduras em biodiesel por apresentar-se como um processo relativamente simples e viável. Cabe ressaltar também a rota de esterificação, a qual produz biodiesel a partir de resíduos graxos, sendo uma alternativa para a redução do custo de produção do combustível.

2.4.1 Craqueamento térmico (Pirólise)

O craqueamento térmico, ou pirólise, refere-se a uma transformação química sofrida por uma substância sob aplicação de energia térmica com ou sem o auxílio de um catalisador (PORTELA, 2007). A aplicação de calor acontece na ausência de ar ou oxigênio (SONNTAG, 1979) ocorrendo a quebra das ligações químicas para produzir moléculas menores. O material a ser pirolisado pode ser constituído de óleos e gorduras, ácidos graxos naturais e ésteres metílicos de ácidos graxos (FUKUDA; KONDO; NODA 2001).

A pirólise de gorduras vem sendo investigada há mais de cem anos, principalmente nas áreas do mundo com baixas reservas de petróleo. Durante o processo de craqueamento é formada uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, tais como alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem da cadeia carbônica dos triglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados. Este processo produz o que se chama diesel verde ou bio-óleo (SUAREZ et al. 2007; SUAREZ, 2009).

Muitas pesquisas estão sendo conduzidas sobre a pirólise de triglicerídeos com diferentes sistemas reacionais com o propósito de desenvolver produtos adequados para motores do ciclo diesel. Entre os estudos incluem-se: o efeito da temperatura sobre os tipos de produtos obtidos; a caracterização dos produtos finais da decomposição térmica e o desenvolvimento de catalisadores seletivos com a finalidade de produzir parafinas e olefinas similares às encontradas nos combustíveis à base de hidrocarbonetos. São utilizados para estes estudos diferentes tipos de reatores catalíticos como os reatores de leito fixo, de leito fluidizado e de fluxo contínuo (HAERTEL, 2009; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

Os mecanismos de reações da decomposição térmica de triglicerídeos são complexos devido às várias estruturas possíveis de serem formadas e também pela multiplicidade de reações possíveis. De uma maneira geral, a decomposição térmica dessas estruturas se processa por intermédio de dois mecanismos: o de radical livre ou o de íon carbônio (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

Uma vantagem do óleo pirolisado é que ele apresenta níveis aceitáveis de enxofre, água e material particulado. Por outro lado, possui níveis inaceitáveis de cinzas, depósitos de carbono e alto ponto de névoa. Além disso, o equipamento para pirólise é caro e a presença de compostos oxigenados no produto final torna o combustível levemente ácido (PINTO et al., 2005; SUAREZ et al., 2007).

Uma variação do processo de craqueamento é o chamado hidrocraqueamento no qual a quebra das cadeias ocorre sob altas pressões de hidrogênio e na presença de catalisadores. O hidrocraqueamento pode ser uma alternativa viável para a produção de biodiesel uma vez que estudos mostraram que a pirólise dos óleos de soja e babaçu na presença de hidrogênio molecular levou à formação quase que exclusiva de hidrocarbonetos (SUAREZ et al., 2009)

2.4.2 Micro emulsificação

As microemulsões são dispersões isotrópicas, termodinamicamente estáveis e com dimensões na faixa de 1-150 nm, originadas espontaneamente de dois líquidos geralmente imiscíveis com a adição de um surfatante (SCHWAB; BAGBY; FREEDMAN, 1987; MA; HANNA, 1999).

Podem ser preparadas a partir de óleos vegetais, ésteres e co-solventes (agentes dispersantes) ou óleos vegetais, álcool e surfatantes, misturados ou não com o diesel fóssil (YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011).

A utilização de álcool na formação das microemulsões eleva o calor de vaporização melhorando a atomização do óleo e reduzindo a formação de coque nos motores. Além disso, a mistura resultante possui uma viscosidade bastante inferior à do óleo vegetal o que permite a sua utilização direta no motor a diesel (PINTO et al., 2005, YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011).

2.4.3 Esterificação de ácidos graxos

A reação de esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois representa uma categoria bem conhecida de reações em fase líquida de considerável interesse industrial, devido à grande importância dos ésteres orgânicos. Os ésteres monoalquílicos podem ser utilizados na produção de lubrificantes, polímeros, plastificantes, produtos de higiene pessoal, papéis, tecidos e alimentos (GARCIA, 2006). Recentemente, a esterificação por catálise ácida de ácidos graxos tem despertado grande interesse, porque ésteres de cadeia carbônica longa também podem ser usados como biocombustíveis (REIS, 2008).

Geralmente, a esterificação de ácidos graxos com álcoois é obtida comercialmente usando-se catalisadores ácidos líquidos, como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido sulfônico e ácido p-toluenossulfônico (MORAES, 2010).

O processo de esterificação ocorre preferencialmente com álcoois de baixa massa molar, sendo o metanol e o etanol os mais utilizados. A reação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éster), assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água; ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool (BOOCOOCK; ZHOU; KONAR, 2003).

O mecanismo de reação está descrito na Figura 2, na primeira etapa de reação, o ácido carboxílico é protonado por um ácido de Brønsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool à carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster (LEÃO, 2009).

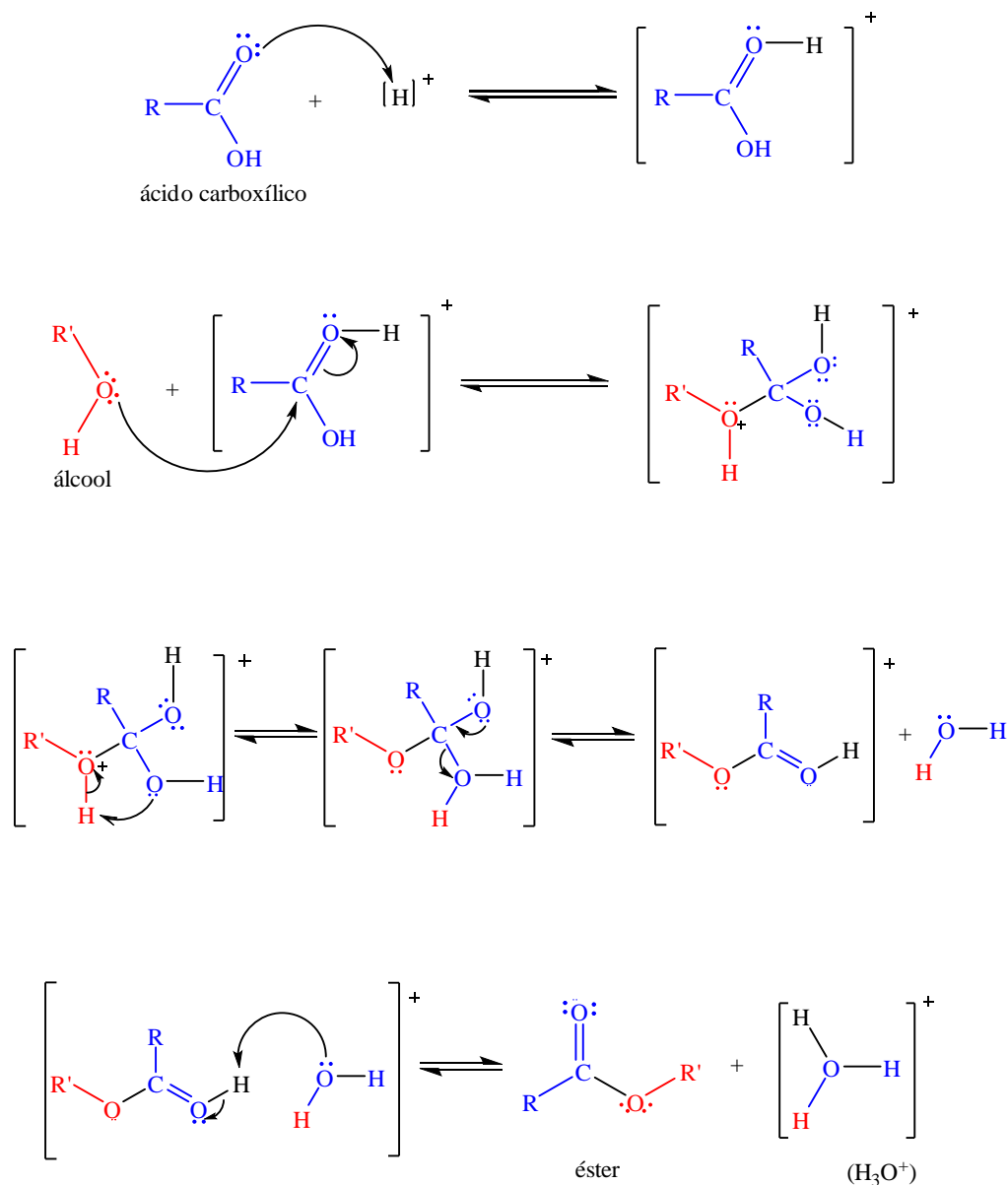


Figura 2- Mecanismo da reação de esterificação

Os catalisadores homogêneos apresentam desvantagens, como toxicidade, corrosão, dificuldade de separação do meio reacional e de reutilização. Além disso, o processo homogêneo leva à formação de efluentes de difícil tratabilidade (RAMU et al., 2004).

Já os catalisadores heterogêneos podem ser removidos facilmente por filtração, evitando os problemas causados pelos catalisadores

homogêneos, além disso, proporcionam uma conversão significativa, o que facilita o uso de reatores de operação contínua (VIEIRA et al., 2006).

Os sólidos ácidos mais populares utilizados para a produção de biodiesel têm sido as resinas orgânicas de troca iônica como a Amberlyst - 15, zeólitas e heteropoliácidos suportados em sílica (HPA/sílica). Contudo, eles têm apresentado algumas limitações na aplicação para esterificação devido à baixa estabilidade térmica (Amberlyst-15, <140°C), resistência à transferência de massa (zeólitas), ou perda de sítio ativo em presença de um mediador polar (HPA/sílica) (REIS, 2008).

A taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da maneira com que a reação será conduzida, bem como das condições do processo. Assim, o curso da esterificação será influenciado por vários fatores que incluem a qualidade da matéria prima (teor de ácidos graxos livres e presença de água), temperatura reacional, razão molar álcool/ácido graxo, tipo e concentração de catalisador.

As matérias primas utilizadas neste processo devem apresentar um alto teor de ácidos graxos livres, o que é característica principal de muitos resíduos industriais. Desta maneira a viabilidade econômica para produção de biodiesel pode ser acentuada quando realizada via esterificação (GONÇALVES, 2007).

A técnica de esterificação para produção de biodiesel foi utilizada pela empresa AGROPALMA através do licenciamento da patente de Aranda e Antunes em 2003 (SANTOS, 2008). A matéria-prima utilizada neste processo foi o resíduo proveniente da extração do óleo de palma. A fábrica operou de 2005 a 2010 e foi a primeira fábrica no mundo a utilizar um catalisador heterogêneo. O catalisador utilizado nesta planta foi à base de nióbio e atualmente está produzindo ésteres especiais e outros compostos úteis para a indústria química (AGROPALMA, 2012).

Existem vários estudos reportados na literatura em que a reação de esterificação é utilizada como etapa de pré-tratamento de óleos de alta acidez.

A reação de transesterificação utilizando catalisadores ácidos é lenta. No entanto, quando uma matéria prima ácida é processada com catalisadores ácidos, a reação de esterificação dos ácidos graxos livres ocorre com velocidade maior do que a reação de transesterificação dos triglicerídeos (PISSARELLO et al., 2010). Sendo assim, quando a produção de biodiesel parte de matérias primas de elevada acidez, a reação de esterificação pode ser aplicada para diminuição do índice de acidez seguida pela reação de transesterificação alcalina resultando em um processo mais rápido quando comparado ao processo de transesterificação ácida.

Veljkovic e colaboradores (2006) investigaram a esterificação do óleo bruto de semente de tabaco, o qual possui elevada acidez (35%). O processo de produção foi realizado em duas etapas: esterificação ácida, seguida de transesterificação básica. O catalisador utilizado foi o ácido sulfúrico e as variáveis estudadas foram quantidade de catalisador (entre 1 e 2% m/m), temperatura (entre 45 e 60°C) e razão molar metanol/óleo (entre 4,5 e 18). A primeira etapa reduziu a acidez do óleo para 2% em 25 minutos, quando utilizada uma razão molar metanol/óleo 18. A segunda etapa apresentou 90% de conversão de ácidos graxos, em 30 minutos.

O processo em duas etapas também foi utilizado no estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de salmão. Devido à acidez das amostras de óleo estudadas, foi realizada uma etapa de esterificação (pré-tratamento) para a redução dos teores de ácidos graxos livres. Após a etapa de pré-tratamento, utilizando ácido sulfúrico como catalisador, a transesterificação básica, empregando KOH forneceu rendimentos de até 97,6%. Todos os experimentos foram realizados à temperatura de 52°C e sob agitação mecânica de 600 rpm. A perda de éster devido à formação de emulsão, lavagem e secagem do biodiesel foi no máximo de 15% em massa (EL-MASHAD; ZHANG; AVENA-BUSTILLOS, 2008).

Völz (2009) desenvolveu um processo em duas etapas para obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja acidificado em laboratório. A influência dos seguintes fatores foi estudada: concentração de catalisador (percentual em massa), razão molar óleo:etanol e temperatura no processo de pré-

tratamento do óleo de soja acidificado. Na etapa ácida, ele pode concluir que a combinação sistemática das três variáveis estudadas possibilitou a redução do índice de acidez até os valores recomendados (3 mgKOH/g) para um pós-tratamento com catálise alcalina. Observou-se também que reação de transesterificação ocorria concomitantemente à reação de esterificação, porém em menor taxa. Na segunda etapa, a aplicação da transesterificação alcalina como pós-tratamento de óleos altamente ácidos foi possível tanto por rota etílica como metílica obtendo assim um biodiesel próximo das especificações da ANP.

Outro processo no qual se aplica a esterificação de ácidos graxos livres para a obtenção de biodiesel é o processo de hidroesterificação. Na hidroesterificação, a molécula de triacilglicerol é hidrolisada aos respectivos ácidos, tendo como subproduto o glicerol e, em seguida, esses ácidos são esterificados com o álcool desejado. Este processo é uma interessante alternativa na produção de biodiesel, pois favorece a utilização de matérias primas (óleos de plantas oleaginosas, resíduos gordurosos industriais, e óleos de frituras) com qualquer teor de ácidos graxos e umidade, uma vez que todos os triacilglicerídeos presentes no óleo serão transformados por hidrólise em ácidos graxos. Como cerca de 80% do custo de produção do biodiesel é proveniente do custo da matéria prima, a hidroesterificação permite um significativo salto na viabilidade da produção de biodiesel (ARANDA, et al. 2008).

Entretanto este processo apresenta a desvantagem de requerer altas temperaturas e pressões elevadas na etapa de hidrólise o que acarreta alto custo operacional e equipamentos sofisticados.

2.4.4 Transesterificação de óleos e gorduras

A transesterificação também chamada alcoólise é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um

éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (GARCIA, 2006). Na transesterificação de óleos e gorduras, especificamente, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (PEREIRA, 2010).

Do ponto de vista estequiométrico, a reação se processaria na razão de três mols de álcool para um mol de triacilglicerídeos (Figura 3). No entanto, altas conversões somente são alcançadas com o emprego de razões molares que podem variar de duas até dez vezes a razão estequiométrica.

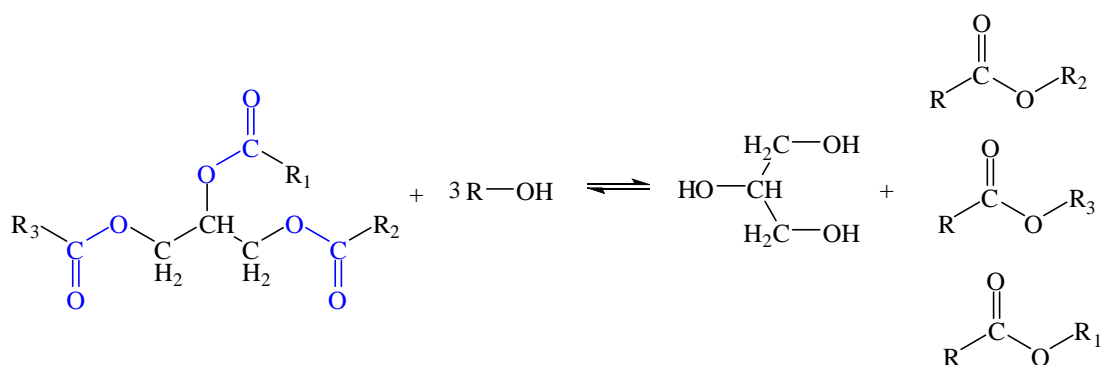


Figura 3- Reação de transesterificação

Outros fatores também podem influenciar de maneira relevante este processo, como por exemplo o tempo de reação, o tipo de catalisador e quantidade utilizada, a temperatura reacional, a pureza dos reagentes e a quantidade de ácidos graxos livres presentes nas matérias primas (MARCINIUK, 2007).

A reação de transesterificação de triglicerídeos não ocorre em uma única etapa, ocorre numa sequência de reações reversíveis consecutivas, com a formação de diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos (Figura 4). A conversão do monoglicerídeo em éster metílico ou etílico constitui a etapa mais lenta da reação (GARCIA, 2006).

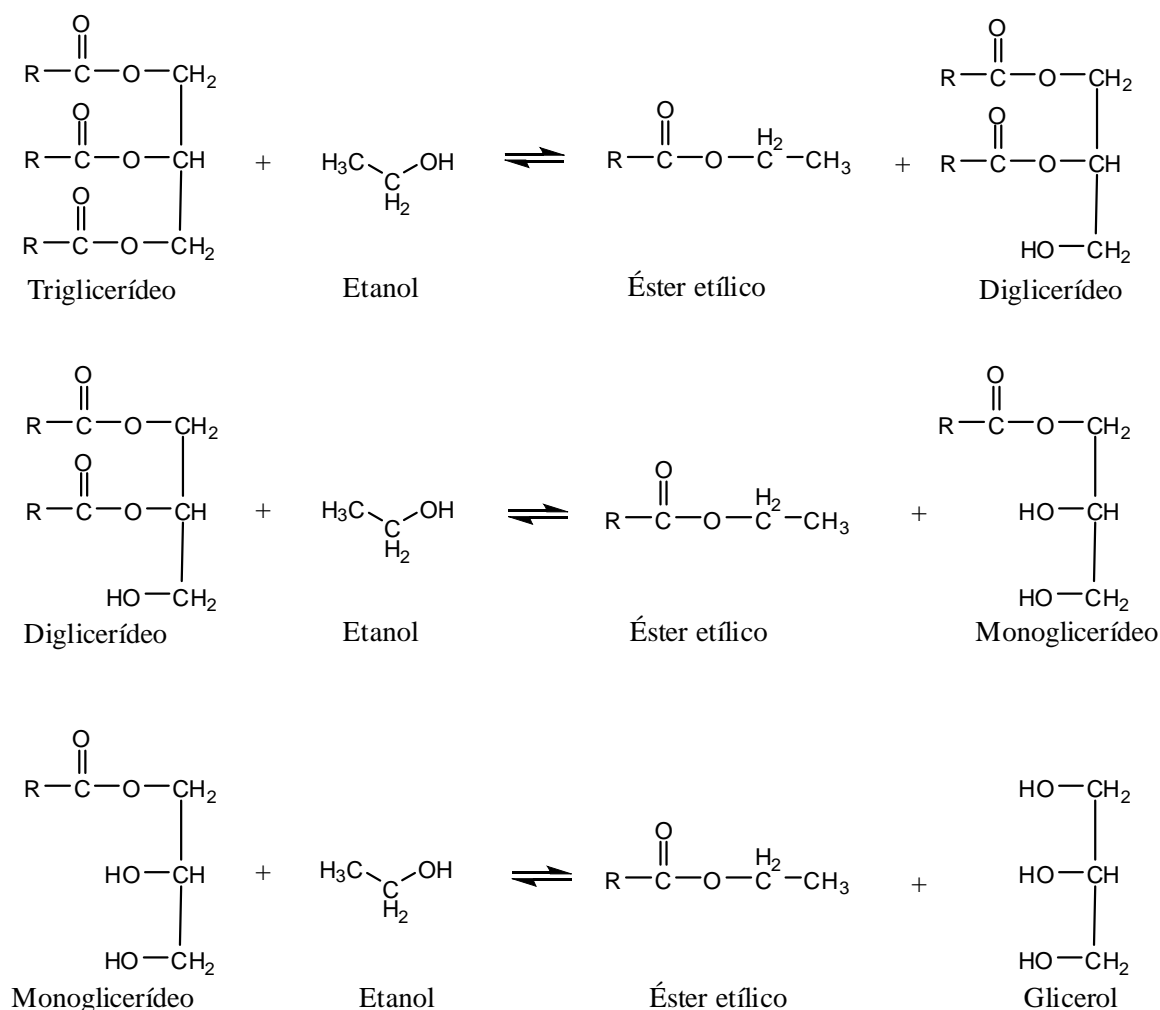


Figura 4 - Etapas da reação de transesterificação

Os álcoois, que são os agentes de transesterificação, são o metílico (metanol), o etílico (etanol), o propílico, o butílico e amílico. O metanol e o etanol são frequentemente empregados, sendo o metanol o mais utilizado devido ao seu baixo custo e suas propriedades físico-químicas (polaridade e menor cadeia carbônica). Já o etanol, no Brasil, apresenta um grande

potencial devido a sua baixa toxicidade e fácil disponibilidade (GAMBA, 2009, PINTO et al., 2005).

No processo de transesterificação pode ser empregada uma grande variedade de catalisadores através de diferentes rotas tecnológicas. Os catalisadores podem ser: bases inorgânicas como hidróxido de sódio e potássio; ácidos minerais como o ácido sulfúrico; enzimas lipolíticas-lipases; resinas de troca iônica (resinas de troca catiônica ou aniônica) e zeólitas, dentre muitos outros (REIS, 2008).

Dentre as rotas tecnológicas, a transesterificação utilizando catalisadores homogêneos é comumente aplicada na indústria. As reações de transesterificação homogênea podem ocorrer via catálise básica, ou via catálise ácida (REIS, 2008).

A reação de transesterificação alcalina é a mais conhecida atualmente por apresentar um curto tempo de reação e condições amenas de temperatura. O mecanismo de reação está descrito na Figura 5.

O primeiro passo é a reação de uma base com álcool, produzindo o catalisador protonado e um alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados. Posteriormente, o catalisador é desprotonado, formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa que, então, reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo a uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol.

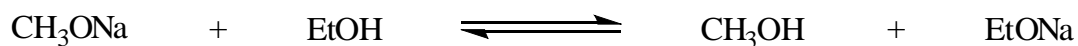


Figura 6 - Reação do metóxido de sódio com etanol formando metanol e etóxido de sódio (MARCINIUK, 2007)

Os hidróxidos de metais alcalinos, além de serem mais baratos, também atingem altas conversões em ésteres utilizando concentração de catalisador de 1 a 2 % (m/m). Entretanto, ao reagirem com o álcool, levam à formação de água no meio reacional (Figura 7a), o que pode ocasionar a hidrólise dos ésteres formados (Figura 7b) e a consequente formação de sabões.

O uso de carbonato de potássio pode reduzir a formação de sabão, uma vez que a reação desse catalisador com o álcool produzirá o alcóxido e bicarbonato de potássio, ao invés de água (Figura 7c). No entanto, para atingir altas conversões, é necessária uma concentração de 2 ou 3%(m/m) de catalisador (MARCINIUK, 2007).

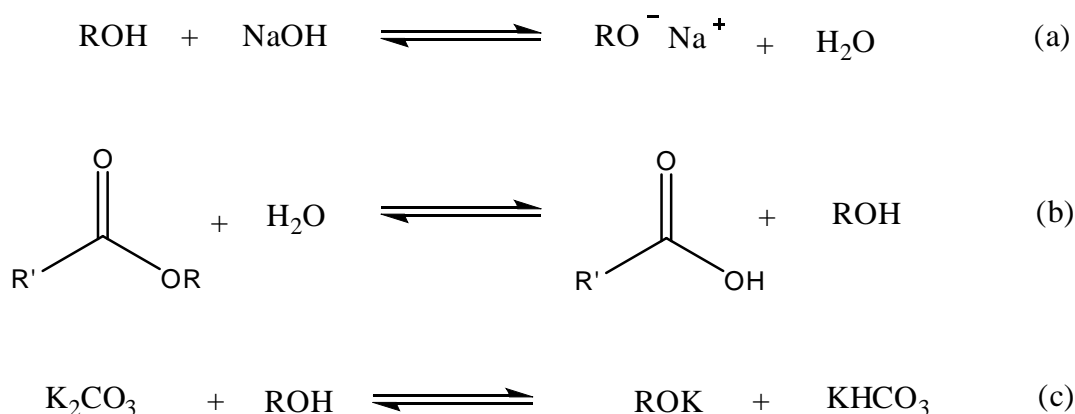


Figura 7 - (a) Reação do álcool com hidróxido de sódio formando o alcóxido de sódio e água; (b) Reação de hidrólise do éster; (c) Reação do carbonato de potássio com álcool (MARCINIUK, 2007)

Embora a transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos homogêneos seja uma reação relativamente simples, para que a reação tenha valores satisfatórios de conversão é necessário que sejam utilizadas matérias primas de alta qualidade, tais como óleos refinados, o que acarreta um custo elevado para produção e comercialização do biodiesel.

A presença de quantidades superiores a 1% em peso de ácidos graxos livres no óleo possui o inconveniente de produzir produtos saponificados e emulsões através de reações secundárias: neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triacilglicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados (Figura 8).

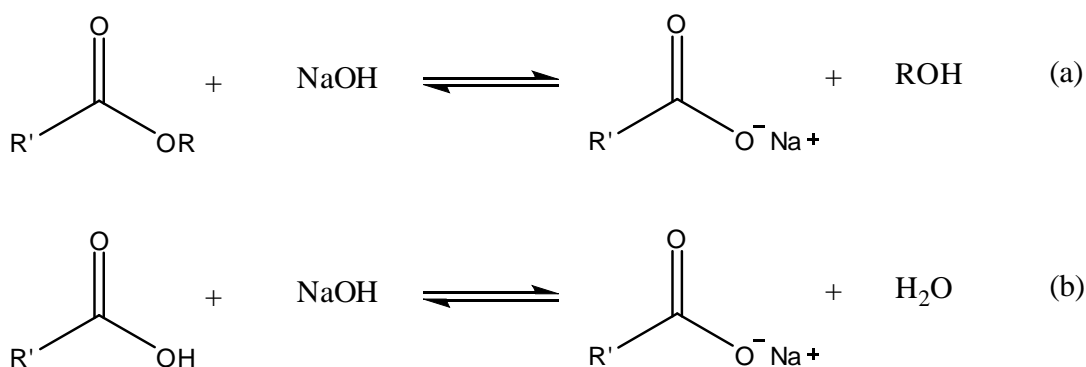


Figura 8 - Reações secundárias da transesterificação de óleos vegetais por catálise básica formando sabões: (a) saponificação do éster formado e (b) neutralização dos ácidos graxos livres.

A presença de água e ácidos graxos livres, além de diminuir a eficiência da conversão, torna difíceis as etapas de separação do glicerol e purificação do biodiesel formado. Nesse contexto, metodologias baseadas em reações catalisadas por ácidos respondem bem a essas dificuldades, uma vez que não são prejudicadas pela presença de ácidos graxos livres.

O mecanismo da transesterificação com catálise ácida está demonstrado na Figura 9. Os ácidos de Brønsted são os mais utilizados na catálise ácida, dentre os quais se incluem o HCl, H₂SO₄(anidros) e ácidos sulfônicos.

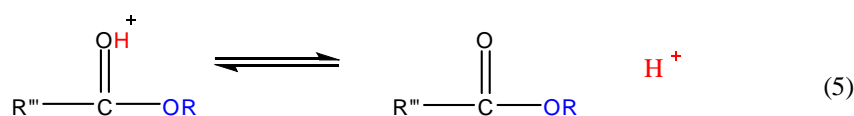
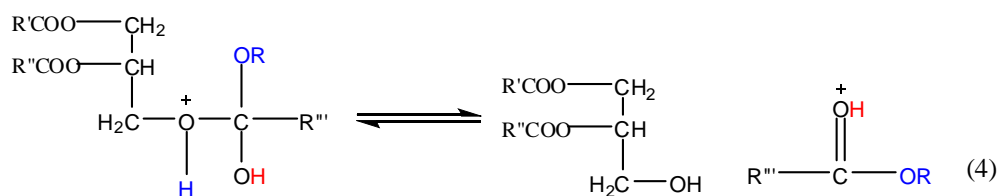
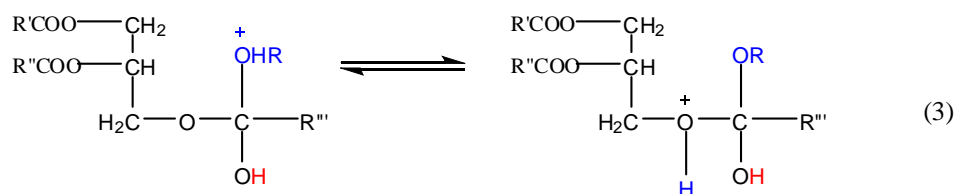
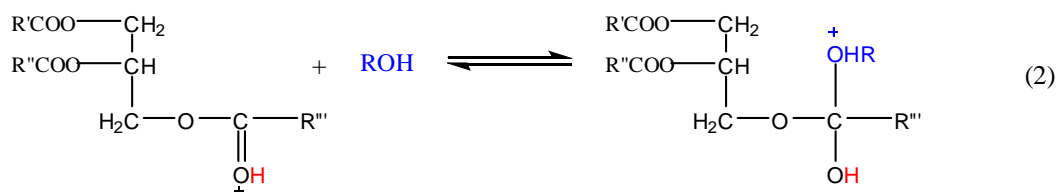
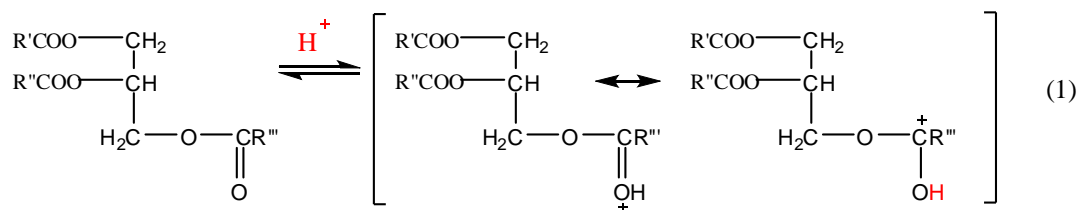


Figura 9 - Mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos (GARCIA, 2006)

O primeiro passo do mecanismo de reação é a ativação da carbonila, o que a torna suscetível ao ataque nucleofílico do álcool. Após a adição do nucleófilo ocorre um prototropismo intermolecular, o que permite a eliminação do diglicerídeo (grupo abandonador). A última etapa é a desprotonação da carbonila do novo éster formado. Diglicerídeo e

monoglicerídeo são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol.

Os processos de transesterificação via catálise ácida homogênea (líquida) ainda não têm a mesma popularidade para aplicações industriais como o processo via catálise básica. A razão principal para isso é o fato da catálise ácida homogênea ser muito mais lenta quando comparada à catálise básica homogênea.

Através da catálise ácida é possível realizar simultaneamente as reações de esterificação e transesterificação. Desde modo, a catálise ácida é recomendável para a produção direta de biodiesel por meio de óleos e gorduras com alto teor de ácidos graxos livres (como por exemplo, óleo de fritura e banha, que comumente apresentam um nível de ácidos graxos livres > 6%) gerando uma redução do custo de produção do biodiesel, através da utilização de matéria prima de baixo preço (MARCHETTI et al., 2007; TREMILIOSI, 2009).

O processo de transesterificação homogênea depende do emprego de catalisadores solúveis como hidróxidos metálicos, metóxidos e ácidos minerais. A etapa de remoção destes catalisadores residuais implica aumento de custos de purificação. Nesse sentido os catalisadores heterogêneos apresentam-se como substitutos promissores dos catalisadores homogêneos.

A utilização de catalisadores heterogêneos apresenta vantagens como reduzir significativamente o número de etapas de purificação dos produtos, bem como a possibilidade de serem reutilizados e viabilizar a produção do biocombustível por processo contínuo com reatores de leito fixo. Diante disto, a alcoólise de triacilgliceróis empregando catalisadores sólidos vem sendo testada por diversos pesquisadores (ARAUJO, 2008).

Dentre os catalisadores mais utilizados, pode-se destacar o óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de zinco suportado em alumínio, óxido de zircônia, óxido de estanho, acetato de sódio e de bário, hidrocalcita, rochas de carbonato de cálcio, zeólitas como bases sólidas, faujasita, etc. Apesar

de existirem resultados positivos, muito ainda há para ser investigado nesta rota (ARAUJO, 2008; LAM et al., 2010).

Outra alternativa à catálise homogênea é a transesterificação por catálise enzimática. As enzimas são catalisadores biológicos de altíssima eficiência, em geral muito maior que a dos catalisadores sintéticos, pois têm alto grau de especificidade por seus substratos, aceleram reações químicas específicas e, em alguns casos, podem funcionar tanto em soluções aquosas quanto em solventes orgânicos (GAMBA, 2009).

A utilização de lipases isoladas e lipases imobilizadas como catalisadores enzimáticos vem sendo uma das alternativas propostas na literatura para a obtenção de ésteres com altas conversões. As lipases são enzimas presentes em diversos organismos, que incluem animais, plantas, fungos e bactérias e possuem a função biológica de catalisar a hidrólise de gorduras e óleos vegetais, com a posterior liberação de ácidos graxos livres, diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol. Apresentam atividade em temperaturas que variam desde a ambiente até os 70°C e em pH na faixa entre 4 a 9 (COSTA, 1999; VIEIRA et al., 2006).

Comparando-se os processos de produção de biodiesel por catálise enzimática e química, o processo biocatalítico apresenta algumas vantagens: a reação ocorre em temperaturas mais brandas (30-40°C), não requer purificação dos ésteres e o glicerol formado é facilmente recuperado (MACEDO; MACEDO, 2004). Além disso, a reação não é prejudicada pela presença de ácidos graxos livres, uma vez que estes são totalmente convertidos em ésteres etílicos por este processo (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Porém, o alto custo destes catalisadores aliado à sua rápida desativação na presença de álcool ainda tem inviabilizado o seu uso comercial além de serem necessários tempos bastante elevados para que estes atuem como catalisador (VIEIRA et al., 2006).

Ainda que o processo de catálise enzimática não esteja comercialmente desenvolvido, vários estudos revelam que as enzimas

representam uma grande promessa como catalisadores de transesterificação. Esses estudos focam principalmente na otimização do processo para adaptações das aplicações industriais: temperatura de reação, razão molar álcool:óleo; tipo de microorganismo que gera a enzima, quantidade de enzima, tempo de reação, etc. Estudos vêm demonstrando a alternativa de reuso do catalisador, mas o grande obstáculo ainda é o tempo de reação, relativamente longo se comparado ao processo catalisado por álcali (DA RÓS, 2009, PINTO et al., 2005, PORTELA, 2007, SOUZA, 2010).

A Tabela 2 apresenta a reação de transesterificação e os diferentes tipos de catalisadores empregados, bem como as vantagens e desvantagens apresentados em cada processo.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de catalisador utilizados na transesterificação

Tipo de catalisador	Vantagens	Desvantagens
Catálise básica homogênea	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de reação baixo; • A reação ocorre em condições brandas de temperatura e pressão; • Os catalisadores empregados (NaOH, KOH) são relativamente baratos e disponíveis. 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensível à presença de AGL ; • Formação de sabão quando os teores de AGL são superiores a 2%(m/m), diminuindo o rendimento de reação e dificultando as etapas de purificação.
Catálise básica heterogênea	<ul style="list-style-type: none"> • Relativamente mais rápida do que a transesterificação ácida; • A reação ocorre em condições brandas; • Separação entre catalisador e produto é fácil, • Possibilidade de regeneração e reuso do catalisador. 	<ul style="list-style-type: none"> • Envenenamento do catalisador quando exposto ao ambiente; • Sensível à presença de AGL devido ao seu caráter básico; • Formação de sabão quando os teores de AGL são superiores a 2%(m/m), diminuindo o rendimento de reação; • A lixiviação dos sítios do catalisador pode resultar na contaminação do produto.

continua

continuação

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de catalisador utilizados na transesterificação

Tipo de catalisador	Vantagens	Desvantagens
Catálise ácida heterogênea	<ul style="list-style-type: none"> • Não é sensível à presença de AGL; • Método preferencial quando utilizado óleo de má qualidade; • Esterificação e transesterificação ocorrem simultaneamente; • Separação entre catalisador e produto é fácil, • Alta possibilidade de regeneração e reuso do catalisador. 	<ul style="list-style-type: none"> • A síntese do catalisador é complicada, acarretando um maior custo; • A temperatura de reação e a razão molar óleo e etanol são elevadas; • O tempo de reação é elevado; • A lixiviação dos sítios do catalisador pode resultar na contaminação do produto.
Catálise enzimática	<ul style="list-style-type: none"> • Não é sensível a presença de AGL; • Método preferencial quando utilizado óleo de má qualidade; • A transesterificação enzimática pode ser realizada em temperaturas menores que a transesterificação utilizando catálise básica homogênea; • É a purificação é simples 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo; • Sensível ao álcool, normalmente o metanol pode desativar a atividade enzimática; • A velocidade de reação é lenta

FONTE: LAM et al., 2010

2.4.5 Transesterificação sob influência de ondas ultrassônicas

A sonólise vem sendo aplicada em diversas áreas da química desde a constatação dos fenômenos da sonoluminescência em 1933 (ANDO et al.,

1984). Podendo ser aplicada na síntese de materiais nano estruturados, degradação de poluentes e produtos químicos perigosos e no processamento de biomassa.

Ultrassons referem-se à propagação de ondas mecânicas de pressão, em frequências superiores à faixa audível pelos ouvidos humanos. A energia ultrassônica é capaz de ativar vários mecanismos físicos e químicos do meio por onde se propaga, no entanto, devido à complexidade na descrição dos fenômenos e às próprias variáveis envolvidas nas reações, muitas vezes estes mecanismos não são totalmente conhecidos (PAIVA, 2010).

Entretanto, a maioria dos pesquisadores da área concorda com a existência de 3 mecanismos principais, responsáveis pelos efeitos causados em reações químicas. O primeiro está relacionado com as interações físicas causadas pelo campo alternante de pressões, que causam a compressão e a rarefação no solvente. O segundo está relacionado ao fenômeno da cavitação sonora que consiste na geração de pequenas bolhas no interior de um líquido à medida que as ondas sonoras se propagam. Estas bolhas se submetem a um violento colapso, durante o qual focam a baixa densidade energética do campo sonoro em mais de 11 ordens de magnitude (BARBER; PUTTERMAN, 1991). Estes colapsos também causam a ruptura das superfícies de contornos entre as fases promovendo a emulsificação através de micro-jatos de um líquido no outro (MASON; LORIMER, 2002). O terceiro efeito está relacionado justamente com esta capacidade de emulsificação das interfaces líquido-líquido. Emulsões ultrassônicas são mais estáveis termodinamicamente, aumentam consideravelmente a área interfacial disponível para as reações químicas, aumentam a concentração das espécies reativas e melhoram a transferência de massa entre reagentes (KUMAR; KUMAR; SINGH, 2010).

Estes mecanismos, isolados ou em conjunto, levam a um notável aumento nas taxas de certas reações químicas, especialmente aquelas sujeitas às limitações impostas pela transferência de massa (PAIVA, 2010).

Paiva (2010) comparou a transesterificação alcalina tradicional e a transesterificação alcalina assistida por ondas ultrassônicas no óleo de babaçu refinado. Em ambas as metodologias foram avaliadas a influência dos fatores: razão molar etanol/óleo, concentração e tipo de catalisador, e tempo reacional. Os resultados encontrados em seu estudo tornam evidente o potencial de utilização das ondas ultrassônicas na transesterificação de óleos vegetais; além da significativa redução no tempo de reação, o tempo de separação gravimétrica também foi consideravelmente reduzido. As comparações realizadas estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação entre os métodos de transesterificação alcalina

	Sem uso de ultrassons	Com uso de ultrassons
Tempo de reação (min)	60	10
Tempo médio de separação gravimétrica (min)	420	90
Estimativa da energia envolvida (kJ/mol)	324	11
Média dos melhores resultados de conversão de ésteres etílicos.	>97%	>99%

FONTE: PAIVA, 2010

Stavarache, Vinatoru e Maeda (2006), investigaram as alterações no perfil dos ésteres de ácidos graxos metílicos (FAME) obtidos com a metanólise assistida por ondas ultrassônicas. Os ensaios foram realizados tanto em meio alcalino quanto em meio ácido, sendo que o óleo empregado foi sinteticamente preparado em presença de 5% de ácido esteárico. Os autores relataram não haver diferença significativa entre o perfil de ésteres obtidos com a transesterificação assistida por ondas sonoras, em comparação ao método tradicional com agitação mecânica. Outra importante constatação foi a pequena, quase inexistente, interação com a via ácida. Uma vez que o mecanismo primário desta rota está ligado ao ataque da carbonila ao próton, a homogeneidade do sistema é fator chave destas reações. Já nas reações catalisadas por base, cuja transferência de fases é um fator primordial, e de acordo com os mecanismos descritos, a reação é

significativamente mais rápida e eficiente. Conversões acima de 98% em ésteres metílicos foram obtidas em 30 min, a temperatura ambiente (25°C) e pressão atmosférica. As condições reacionais foram: razões molares metanol/óleo de 6:1 e 0,5% de catalisadores básicos em relação ao peso de óleo.

Apesar de muitos pesquisadores divergirem a respeito da aplicação da sonoquímica em meio ácido, Hanh e colaboradores (2009) investigaram a aplicação de ondas ultrassônicas na esterificação do ácido oléico na presença de ácido sulfúrico. Em um primeiro momento, foram avaliados a razão molar etanol/ácido oléico nas proporções de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 6:1 e 10:1 e a concentração de catalisador (0,5 a 10%mm) os experimentos foram conduzidos por 10h a 20°C. Com esses experimentos os pesquisadores constataram que os melhores ajustes foram razão molar de 3:1 e concentração de catalisador de 5%. Sequencialmente, foram realizados novos experimentos utilizando as melhores condições de razão molar e concentração de catalisador e variando a temperatura, os experimentos novamente foram conduzidos por 10h. Com a análise conjunta dos dados os pesquisadores concluíram que as melhores condições experimentais foram: razão molar etanol/ácido oléico 3:1, concentração de H₂SO₄ de 5%*m/m*, a 60°C em 2 h.

Estes relatos sugerem que a utilização da tecnologia ultrassônica, além de promover conversões elevadas (acima de 98%) em tempos consideravelmente menores, quando comparados ao método de agitação tradicional, também é capaz de facilitar os processos de purificação, uma vez que o tempo requerido nestas etapas também é significativamente reduzido. A investigação da viabilidade desta rota tecnológica desponta como alternativa na obtenção de biodiesel de elevada pureza, convertido em curtos intervalos de tempo e, portanto, capaz de suprir elevadas demandas de mercado. Os gastos energéticos são similares aos equipamentos industriais com potências variando de 300 a 1200 W. A única desvantagem seria o investimento que pode ser alto com a aquisição e manutenção dos equipamentos ultrassônicos, porém uma vez difundida a tecnologia é comum a redução destes custos (PAIVA, 2010).

2.4.6 A utilização da macaúba como matéria prima para produção de biodiesel

A espécie *Acrocomia aculeata* é conhecida popularmente por macaúba (Figura 10). Esta palmeira é nativa das savanas, cerrados e florestas abertas de América tropical e ocorre em muitas áreas ocupadas habitacionalmente, tanto na época pré-Colombiana como na atualidade. Distribui-se ao longo da América tropical e subtropical, desde o sul do México e Antilhas, até o sul do Brasil, chegando ao Paraguai e Argentina, estando ausente no Equador e Peru.

Grupamentos importantes ocorrem em Minas Gerais, Ceará, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (SCARIOT et al., 1995). Em algumas localidades ocorre em populações densas, o que caracteriza a espécie como oligárquica (CLEMENT et al., 2005, SILVA, 2009).



Figura 10 - Frutos de macaúba (RURALSementes)

O fruto possui 35% de umidade, pesando 18 g quando seco e é composto de quatro partes distintas: 19,77% de casca externa (epicarpo), 41,17% de massa oleosa (mesocarpo), 28,97% de casca lenhosa (endocarpo) e 10,09% de amêndoa oleosa. Deste fruto pode - se aproveitar todas as partes: a casca e endocarpo como combustível de queima de biomassa (BHERING, 2009); a polpa para produção de alimentos, além do aproveitamento de seu óleo para a indústria cosmética e alimentícia.

Com a atual busca por fontes alternativas de energia, a macaúba é uma das principais espécies nativas com alta potencialidade de fornecimento de óleo para a produção de biodiesel, pois ela produz até 4 mil litros de óleo por hectare/ano, aproximando-se do rendimento do dendê (HOLANDA, 2004). Enquanto a soja, que é uma cultura anual, produz 420 litros por hectare/ano (CESAR, 2003).

Assim como o dendê, são extraídos dois tipos de óleo do fruto da macaúba. Da amêndoa, é retirado um óleo fino e transparente que representa em torno de 15% do total de óleo da planta, rico em ácido láurico e oléico. O óleo extraído da polpa é de cor vermelho amarelado e rico em ácido oléico e palmítico e tem boas características para o processamento industrial, mas apresenta sérios problemas de perda de qualidade com o armazenamento. Assim como ocorre com o dendê, os frutos devem ser processados logo após a colheita, pois se degradam rapidamente, aumentando a acidez (BORA; ROCHA, 2004; HIANE et al., 2005; DE FARIAS, 2010).

No estado de Minas Gerais algumas lavouras comerciais estão sendo implementadas, para atender à demanda por óleos vegetais para obtenção de biocombustíveis (SILVA et al, 2008). De acordo com Motta e colaboradores (2002), estas lavouras poderão alcançar um rendimento de até 6200 kg/ha, superando o rendimento obtido com a palma.

Além da alta produtividade a macaúba apresenta outras vantagens como: a facilidade de extração e o baixo custo da produção de óleos. Entretanto, apesar de promissora, a macaúba ainda apresenta problemas

relacionados à baixa germinação das sementes, o que vem sendo pesquisado, já havendo soluções na literatura (MOURA, 2007). Um problema ainda maior a ser enfrentado é a alta acidez do óleo, resultante principalmente da forma com que são colhidas as sementes, o extrativismo. (FORTES; BAUGHB, 2004).

Apesar disso, Rodrigues (2007) propôs a utilização dos óleos de amêndoa e polpa na produção de biodiesel. Os óleos de amêndoa foram processados através da transesterificação catalisada por bases e os óleos provenientes da polpa foram processados através do processo de transesterificação utilizando catalisadores ácidos. Ambos os processos obtiveram bons rendimentos confirmando as perspectivas de utilização da macaúba como agro energético.

Entretanto, a utilização do óleo de macaúba como fonte produtora de biodiesel depende da domesticação da espécie, a fim de se obter maior produção e maior homogeneização do produto. Atualmente, a exploração da macaúba é feita de forma extrativista, aproveitando a ocorrência de grandes populações, principalmente no Norte de Minas Gerais (MOURA, 2007). Contudo, essas populações são altamente heterogêneas e têm problema de sazonalidade (MOTTA et al., 2002). Uma das formas de contribuir para a sua domesticação é gerar o desenvolvimento de tecnologias que visem à otimização da produção, como na propagação de mudas selecionadas a partir de matrizes superiores.

Além disso, estudos para desenvolver sistemas de produção, através dos quais a macaúba possa ser cultivada em plantios racionais, estão sendo desenvolvidos. Para isso, são realizadas pesquisas com melhoramento genético, plantio, adubação, espaçamento entre plantas, obtendo as informações necessárias para o estabelecimento de sistemas de produção sustentáveis (DE FARIAS, 2010).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O óleo de macaúba foi adquirido por intermédio da Cooperativa Grande Sertão, sendo produzido na Unidade de Beneficiamento de Coco de Macaúba (UBCC) em Riacho Dantas no município de Montes Claros – MG. O óleo de Macaúba, nas formas de óleo de amêndoa e óleo de polpa, foi produzido através de prensagem mecânica sem posterior tratamento.

Os demais reagentes foram adquiridos em grau analítico (P.A.) e foram utilizados como recebidos: Acetona, Etanol anidro (Vetec), Etanol 95% (Vetec), hidróxido de potássio 85% (Vetec), Ácido sulfúrico 98%, Ácido acético glacial (Cromoline), Sulfato de Magnésio anidro, Tiosulfato de sódio, Clorofórmio (Cromoline), Fenolftaleína, Iodeto de potássio (Cromoline), Amido para iodometria (Cromoline), Ácido periódico (Cromolite) e Fitas colorimétricas de pH (Sigma-Aldrich).

3.2 Equipamentos

Os equipamentos que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Equipamentos utilizados do desenvolvimento do trabalho

Equipamentos	Característica	Modelo
Reator de vidro encamisado de fundo chato, equipado com condensador de refluxo e agitador de vidro de pás duplas planas e recurvadas.	300 mL	DIST
Reator de vidro encamisado equipado com condensador de refluxo e agitador mecânico com saída para retirada de amostra.	3,5L	---
Agitador Mecânico	2000rpm	RW20 Digital (IKA)
Balança analítica	0,0001 a 200 g	BL2200H (Shimadzu)
Espectrômetro de ressonância magnética nuclear	300 MHz	Mercury (Varian)
Banho ultrassônico	600 W, 20 KHz	Kerry Pulsatron
Sonda ultrassônica	20KHz	Vibracell
Densímetro	---	DMA 35N EX (Anton Paar)
Viscosímetro	---	LVDVIIICP- 520(Brookfield)

3.3 Metodologia

3.3.1 Caracterização físico-química da matéria prima

A caracterização da amostra foi realizada em termos das seguintes propriedades físico-químicas: índice de acidez, índice de saponificação, índice de peróxido, índice de iodo, viscosidade absoluta, viscosidade cinemática e densidade.

Os métodos utilizados foram os recomendados pela AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2004) e estão indicados na Tabela 5. As análises foram realizadas em triplicatas.

Tabela 5 - Métodos utilizados na caracterização da matéria prima

Característica Físico-química	Método
Índice de acidez (IA)	AOCS Cd 3d-63
Índice de peróxido (IP)	AOCS Cd 8b-90
Índice de Iodo (II)	AOCS Cd 1b-87
Índice de Saponificação (IS)	AOCS Cd 3a-63

3.3.1.1 Densidade

Os valores de densidade foram determinados utilizando um densímetro digital Modelo DMA 35N EX (Anton Paar). As medidas foram feitas à temperatura ambiente, empregando-se 2,0 mL de amostra.

3.3.1.2 Viscosidade absoluta e cinemática

Os valores da viscosidade absoluta foram medidos em viscosímetro Brookfield Modelo LVDVII (Brookfield Viscometers Ltd, Inglaterra) empregando o cone CP 42. As medidas foram feitas a 40 °C, empregando aproximadamente 0,5 mL de amostra.

A viscosidade cinemática foi determinada através da Equação 1.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (1)$$

Em que:

ν = viscosidade cinemática a 40°C (cSt); μ = viscosidade absoluta a 40°C (cP); ρ = densidade (g/cm³).

3.3.2 Análise Cromatográfica do óleo de amêndoa de macaúba

Para a identificação e quantificação dos componentes presentes no óleo de amêndoa de macaúba, foi utilizada a metodologia determinada pela AOCS 2004. Para isto foram utilizadas as seguintes condições de análise: Cromatógrafo Gasoso Capilar - CGC AGILENT 68650 SERIES GC SYSTEM Coluna Capilar: DB-23 AGILENT (50% cyanopropil) - methylpolysiloxane, dimensões 60mm, diâmetro interno:0,25mm, 0,25 µm filme.

Condições de operação do cromatógrafo: fluxo coluna = 1,00mL/min.; Velocidade linear = 24cm/seg; Temperatura do detector: 280°C; Temperatura do injetor: 250°C; Temperatura do forno: 110°C - 5 min.; 110 - 215°C (5°C/min), 215°C - 24 min.; Gás de arraste: Hélio; Volume injetado:1,0 µL.

3.3.3 Cálculo da massa molecular média do óleo

Para o cálculo da massa molecular média foi utilizada a regra da mistura de Kay (Equação 2) (VÖLZ, 2009).

$$M = \frac{1}{\frac{y}{M_{AG}} + \frac{1-y}{M_{TG}}} \quad (2)$$

Em que: y é o percentual de ácidos graxos livres; M_{AG} é a massa molar média dos ácidos graxos e M_{TG} é a massa molar média dos triglicerídeos presente no óleo de amêndoa de macaúba.

3.3.4. Sistemas reacionais da etapa de pré-tratamento (Esterificação ácida).

Para as reações de esterificação foi montado um sistema composto por um reator de vidro encamisado com capacidade de 300 mL, equipado com um condensador de refluxo de 300mm, banho termostático e um agitador mecânico com indicação digital como demonstrado na Figura 11.



Figura 11- Esquema reacional da reação de pré-tratamento

No reator colocou-se 50 g de óleo de amêndoa sob agitação de 400 rpm. Em um erlenmeyer (250 mL) o ácido sulfúrico foi diluído em álcool etílico conforme proporção reacional de cada reação (Tabela 7). Quando o óleo atingiu a temperatura desejada, foi adicionada a ele a solução alcoólica de ácido sulfúrico. Iniciou-se a cronometragem do tempo, sendo este fixado em 120 min.

Foram retiradas amostras a cada 30min para acompanhamento da reação por cromatografia em camada delgada. Como eluente utilizou-se uma solução de 100:5,5:2,8 em volume de hexano, acetato de etila e éter. etílico. A placa cromatográfica foi revelada em iodo (RODRIGUES, 2007). O fluxograma reacional está descrito na Figura 12.

3.3.5 Purificação do meio reacional após etapa de pré-tratamento

Depois de concluída a etapa de esterificação etílica, o meio reacional foi transferido para um funil de separação para retirada do catalisador. Para isso foram realizadas lavagens sucessivas com alíquotas de 100 mL de água deionizada até que o pH das águas de lavagem ficasse neutro. Após as lavagens, o meio reacional permaneceu em descanso por aproximadamente 12 h para que fossem separadas as fases. A fase aquosa foi descartada enquanto a fase oleosa foi seca com $MgSO_4$ e submetida à filtração a vácuo. Por fim, foi realizada a medição de índice de acidez através do método AOCS Cd 3d-63.

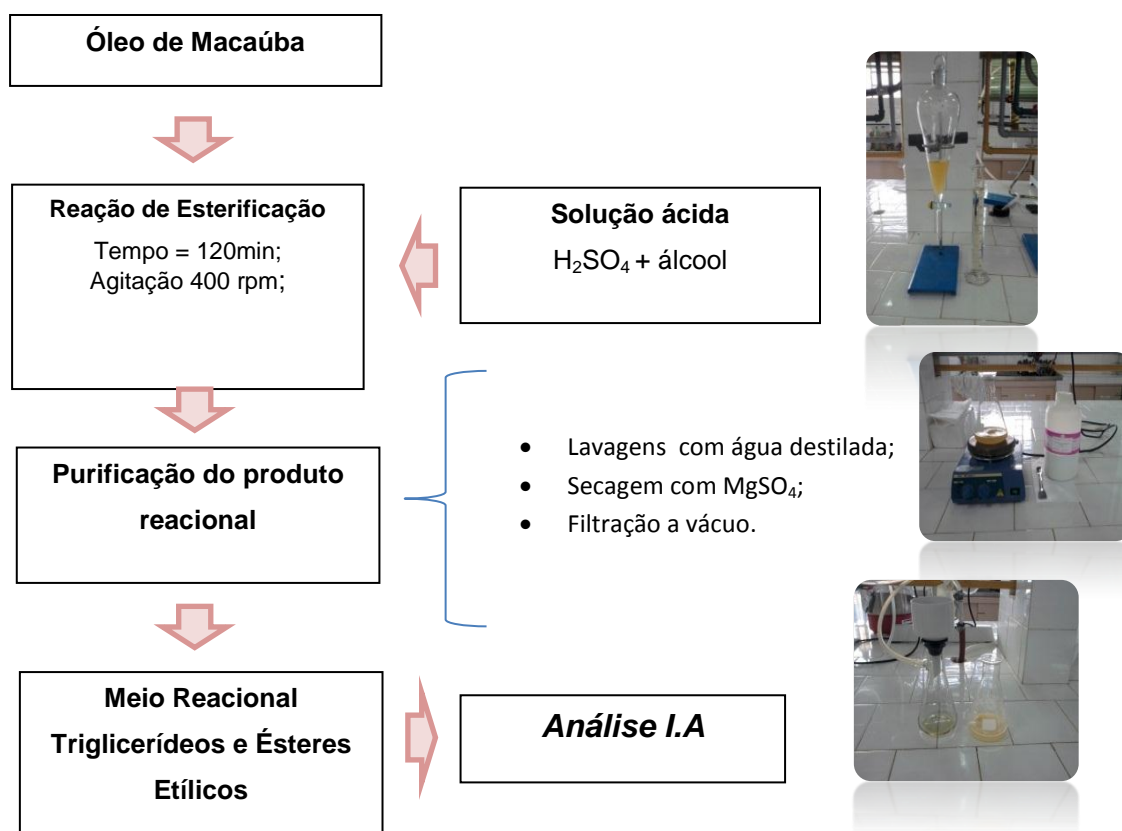


Figura 12 - Fluxograma reacional da etapa de pré-tratamento

3.3.6 Delineamento experimental da etapa de pré-tratamento

As variáveis estudadas bem como os níveis adotados na etapa de pré-tratamento estão apresentados na Tabela 6. Para determinação das condições experimentais que maximizassem a etapa de pré-tratamento, foi realizado um planejamento experimental fatorial completo com 2 níveis e 3 variáveis. As variáveis estudadas nesta etapa foram: concentração de catalisador, razão molar óleo:etanol e temperatura do sistema reacional. Os experimentos foram realizados de acordo com a matriz de planejamento apresentada na Tabela 7. Cabe ressaltar que os experimentos foram realizados de maneira aleatória e com réplica de ponto central.

Tabela 6 - Fatores e níveis adotados na etapa de esterificação

Fatores	Unidade	Níveis		
		-1	0	1
Concentração de H ₂ SO ₄ (A)	%m/m	1,0	1,5	2,0
Razão molar óleo:etanol (B)	Molar	1:6	1:9	1:12
Temperatura (C)	°C	50	60	70

Tabela 7- Matriz Planejamento Experimental 2³ com 3 réplicas no ponto central

Ensaio	(A)	(B)	(C)
	Concentração %m/m	Razão molar óleo:etanol	Temperatura (°C)
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

3.3.7 Estudo do efeito das ondas ultrassônicas na etapa de pré-tratamento

Para este estudo foi utilizada a melhor condição determinada pela análise das variáveis no delineamento experimental (item 3.3.6).

As reações foram conduzidas utilizando dois equipamentos: o banho ultrassônico e a sonda ultrassônica. O aparato reacional da reação de pré-tratamento em banho ultrassônico e sonda ultrassônica estão ilustradas na Figura 13.



Figura 13 - Sistema reacional da etapa de pré-tratamento assistida por ondas ultrassônicas

Para os ensaios foram pesados aproximadamente 20 g de óleo de amêndoa de macaúba. Em paralelo, as quantidades adequadas de álcool etílico anidro e ácido sulfúrico foram misturados e sequencialmente adicionados ao óleo previamente aquecido a temperatura reacional. As reações foram realizadas nos tempos de 15, 30, 45 e 60 mim.

As reações foram purificadas de acordo com o item 3.3.5 e posteriormente foram realizadas as medidas de índice de acidez.

3.3.8 Obtenção da curva de diminuição do índice de acidez

Para a obtenção da curva de diminuição de índice de acidez foi realizada uma reação com aumento de escala de 10x utilizando reator de vidro encamisado com capacidade de 3,5 L (Figura 14).

O objetivo desta etapa do trabalho é verificar se o tempo escolhido para a reação de pré-tratamento está adequado. Para isto foram pesados 500 g de óleo de amêndoa. A reação ácida foi conduzida utilizando a melhor

condição encontrada no delineamento experimental da etapa de pré-tratamento (item 3.3.6).

Para a obtenção da curva cinética foram retiradas amostras de 20 mL a cada 15 minutos de reação totalizando 9 amostras em um tempo de 150 min.

As amostras foram levadas ao funil de separação com capacidade de 125 mL. Adicionou-se 50 mL de água deionizada e esperou-se a separação de fases. Em seguida foram adicionados à fase oleosa 30 mL de hexano para evitar a formação de emulsão. O meio reacional foi então submetido a lavagens sucessivas com água até a obtenção do pH neutro, foi seco com MgSO_4 , filtrado e finalmente foi levado ao rotaevaporador por 30 min. As amostras purificadas foram analisadas segundo o índice de acidez.

3.3.9 Preparo do meio reacional para etapa de transesterificação básica

Para a obtenção de um meio reacional homogêneo para o estudo da transesterificação foram realizadas quatro reações com aumento de escala de 10x (Figura 14). Para isto, foram pesados 500 g de óleo de amêndoa, as condições reacionais utilizadas nestes ensaios foram 2% m/m de H_2SO_4 , 1:9 razão molar óleo:etanol, temperatura de 50 °C. As amostras foram purificadas conforme o procedimento já descrito no item 3.3.5.



Figura 14 - Sistema reacional da reação de pré-tratamento em reator de 3,5L

3.3.10 Sistemas reacionais da transesterificação alcalina

O catalisador escolhido nesta etapa foi o KOH, o tempo e a agitação foram fixados em 30 min e 400 rpm, respectivamente. A reação de catálise básica ocorreu em sistema reacional similar ao da etapa de pré-tratamento.

No reator foram adicionados 50 g de óleo de amêndoa de macaúba previamente submetido a etapa de pré-tratamento. Paralelamente em um erlenmeyer (250 mL) foram colocados álcool e o hidróxido de sódio conforme a proporção descrita na Tabela 8. A solução alcoólica foi mantida sob agitação em sistema de refluxo até que o hidróxido de sódio fosse completamente dissolvido. Após a temperatura do sistema atingir o valor adequado para a reação, foi adicionada ao reator a solução alcoólica de hidróxido de sódio, só então o tempo começou a ser cronometrado.

3.3.11 Delineamento experimental das reações de transesterificação alcalina

Para o estudo das reações de transesterificação alcalina foi utilizado um planejamento experimental fatorial completo com 2 níveis e 3 variáveis. As variáveis que foram estudadas nesta etapa e os níveis investigados estão descritos na Tabela 8. Os experimentos foram realizados de acordo com a matriz de planejamento apresentada na Tabela 9 de forma aleatória.

Tabela 8 - Fatores e níveis adotados na etapa de transesterificação alcalina

Fatores	Unidade	Níveis		
		-1	0	1
Concentração de KOH (A)	%m/m	1,0	1,5	2,0
Razão molar óleo/etanol (B)	Molar	1:4	1:6	1:8
Temperatura (C)	°C	30	45	60

Tabela 9 - Matriz Planejamento Experimental 2³ com 3 réplicas no ponto central referente à reação de transesterificação alcalina.

Ensaio	(A)	(B)	(C)
	Concentração %m/m	Razão molar óleo:etanol	Temperatura (°C)
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

3.3.12 Sistemas Reacionais da Transesterificação alcalina assistida por ondas ultrassônicas

As reações de transesterificação alcalina assistidas por ondas ultrassônicas foram realizadas no banho ultrassônico e na sonda ultrassônica utilizando 20 g de óleo de amêndoa de macaúba previamente submetido a etapa de pré-tratamento. O tempo de reação foi de 20min.

Inicialmente foi preparada a solução de etóxido. Para isto, quantidades adequadas de álcool etílico anidro e catalisador foram misturadas até a completa dissolução em um erlenmeyer de vidro equipado com condensador de refluxo, sob agitação magnética moderada durante 20 min a 40°C.

3.3.12.1 Banho ultrassônico

A cuba do banho ultrassônico foi preenchida com 300 mL de água destilada à temperatura ambiente, em seguida o erlenmeyer contendo os reagentes foi posicionado no seu interior. O erlemeyer foi equipado com condensador de refluxo e não houve controle de temperatura (Figura 15)



Figura 15 - Transesterificação alcalina em banho ultrassônico

3.3.12.2 Sonda ultrassônica

O óleo e os reagentes foram colocados em recipiente apropriado, a posição da sonda no interior do meio reacional foi padronizada. Como não foi possível a utilização de condensador de refluxo, e a temperatura gerada pela aplicação das ondas ultrassônicas poderia elevar a temperatura do meio reacional a temperaturas próximas 75 °C ocasionando dessa maneira a evaporação do etanol; foi utilizado um banho de gelo para que a temperatura de reação fosse mantida a 45 °C(Figura 16).



Figura 16 - Transesterificação alcalina em sonda ultrassônica

Os níveis e fatores investigados estão apresentados na Tabela 10 e para o estudo das reações de transesterificação assistidas por ondas ultrassônicas foi utilizada uma matriz experimental 2^2 (Tabela 11).

Tabela 10 - Fatores e níveis adotados na etapa de transesterificação alcalina assistida por ondas ultrassônicas

Fatores	Unidade	Níveis		
		-1	0	1
Concentração de KOH (A)	%m/m	1,0	1,5	2,0
Razão molar óleo/etanol (B)	Molar	1:4	1:6	1:8

Tabela 11 - Matriz Planejamento Experimental 2² com 3 réplicas no ponto central referente a reação de transesterificação alcalina assistida por ondas ultrassônicas.

Ensaio	(A)	(B)
	Concentração %m/m	Razão molar óleo:etanol
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

3.3.13 Tratamento do meio reacional após as reações de transesterificação alcalina

Neste procedimento os produtos reacionais foram colocados em funil de decantação e foram adicionados 100 mL de água deionizada para separação gravimétrica das fases contendo o glicerol (inferior) e fase contendo os ésteres etílicos (superior). Após a separação, a fase superior contendo os ésteres etílicos foi submetida a lavagens com alíquotas de 50 mL de água deionizada, sendo adicionados entre a primeira e a segunda lavagem 50 mL de hexano, o pH da água residual foi acompanhado até obter-se pH neutro.

As águas de lavagem foram descartadas e os ésteres isolados submetidos à secagem com sulfato de magnésio anidro, seguido de filtração a vácuo em papel de filtro. Para finalizar o meio reacional foi levado ao rotaevaporador por 1 h a temperatura de 75 °C.

3.3.14 Análises de espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN ¹H)

As amostras foram analisadas em um espectrômetro VARIAN modelo MERCURY (300 MHz), localizado no Laboratório de Espectrometria de Compostos Orgânicos do Departamento de Engenharia Química (LOQ) da Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo (EEL/USP). Foram utilizados para análise das amostras, tubos de vidro de 5mm de diâmetro interno e solvente CDCl₃ com 0,03% de TMS como padrão interno de deslocamento.

3.3.15 Quantificação das transesterificações por RMN ¹H

A metodologia de quantificação de conversão de ésteres etílicos foi a desenvolvida por Garcia (2006) e consiste basicamente na identificação das moléculas presentes durante uma reação de transesterificação alcalina, através da atribuição de sinais na região de 4,05 – 4,35 ppm (Figura 17).

Como pode ser observado na Figura 17, no quarteto gerado pelos prótons do CH₂ etoxílico o desdobramento em menor deslocamento químico (4,09) é o único pico de ressonância que não apresenta sobreposição com nenhum outro sinal dos mono-, di- ou triglicerídeos.

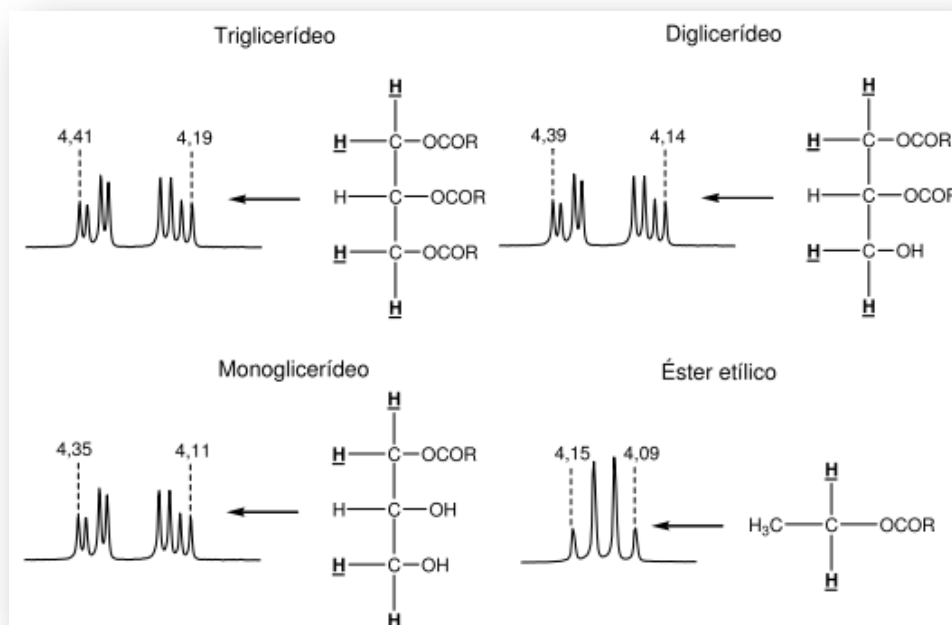


Figura 17 - Região entre 4,35 a 4,05 ppm dos espectros simulados de RMN ^1H dos TG, DG, MG e ésteres etílicos (GARCIA, 2006)

Através do fenômeno denominado desdobramento spin-spin, os picos de ressonância sofrem desdobramentos, que podem ser explicados empiricamente pela regra do $n+1$. Segundo esta regra, cada tipo de próton “sente” o número de prótons equivalentes (n) do átomo de carbono vizinho ao átomo de carbono ao qual um dado próton está ligado. Assim, seu pico de ressonância se desdobra em $(n+1)$ componentes. Esses desdobramentos obedecem ao triângulo de Pascal, conforme indicado na Figura 18.

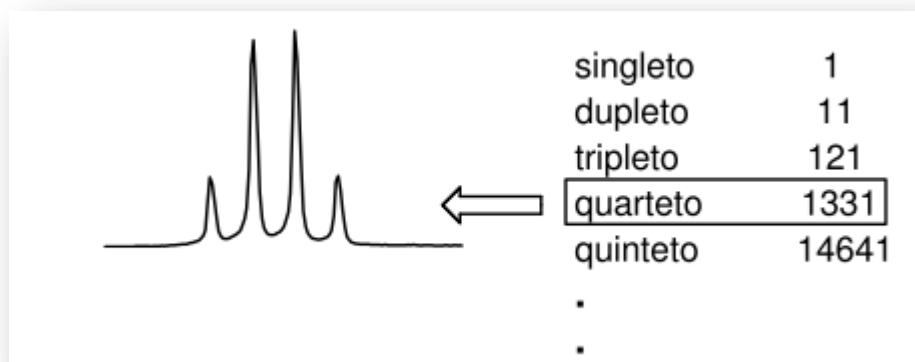


Figura 18 - Desdobramento dos picos de ressonância segundo a regra do $n+1$ (GARCIA, 2006)

O pico de ressonância dos átomos de hidrogênio do CH_2 etoxílico dos ésteres etílicos é desdobrado em um quarteto, cuja área total é a somatória dos componentes externos do quarteto (menores intensidades), que possuem uma área igual a $1/8$ da área total mais os componentes internos (maiores intensidades), que têm áreas iguais a $3/8$ da área total do quarteto, como esquematizado na Figura 19.

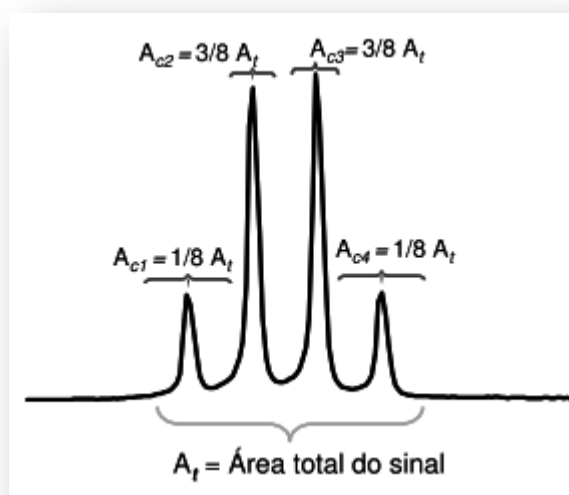


Figura 19 - Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio do CH_2 etoxílico dos ésteres etílicos (GARCIA, 2006)

Em que:

Ac1 = área do componente 1; Ac2= área do componente 2; Ac3 = área do componente 3; Ac4 = área do componente 4

O componente 4 (Ac4) do quarteto dos ésteres etílicos (δ na faixa de 4,07 a 4,08ppm) é o único pico que não sofre sobreposição de nenhum outro pico, portanto esse componente foi utilizado no cálculo da conversão da etanolise de óleos vegetais, segundo a Equação 3.

$$\%EE = [(A_{C4} \times 8) / A_{dd+ee}] \times 100 \quad (3)$$

Em que:

A_{c4} = Área do componente c4; A_{dd+ee} = Área de todos os sinais entre 4,35 e 4,05ppm; %EE = Porcentagem de ésteres etílicos de óleos vegetais.

3.3.16 Análise estatística do planejamento

Para o tratamento estatístico dos resultados e avaliação dos efeitos principais e de interação, bem como a obtenção do modelo matemático para as reações de pré-tratamento e transesterificação alcalina, foi utilizado o software Minitab 16[®].

3.3.17 Caracterização dos ésteres etílicos

A caracterização dos ésteres etílicos foi realizada em termos das seguintes propriedades: índice de acidez, teor de glicerol livre e ligado, viscosidade absoluta e densidade.

O índice de acidez foi determinado por titrimetria segundo metodologia AOCS Ti 1c-64.

Os teores de glicerol livre e ligado foram determinados pelo método Ca 14-56 da AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2004). A determinação dos teores de glicerol nas amostras foi realizada através da iodometria com ácido periódico.

Os valores de densidade foram determinados utilizando um densímetro digital Modelo DMA 35N EX (Anton Paar). As medidas foram feitas à temperatura de 15°C, empregando-se 2,0 mL de amostra.

Os valores da viscosidade absoluta em função da taxa de deformação foram medidos em viscosímetro Brookfield Modelo LVDVIII (Brookfield Viscometers Ltd, Inglaterra) empregando o cone CP 42. As medidas foram feitas a 40 °C, empregando aproximadamente 0,5 mL de amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análises da matéria prima

A análise físico-química da matéria prima é uma etapa muito importante uma vez que estas características podem influenciar no tipo de processo a ser utilizado e na qualidade final do biocombustível. A caracterização do óleo de amêndoa e polpa de macaúba está apresentada na Tabela 12.

Os óleos foram avaliados quanto ao índice de acidez através de método titrimétrico. Os óleos da polpa (mesocarpo) apresentaram-se com índices de acidez superiores aos da amêndoa. Enquanto o óleo de amêndoa apresentou índice de acidez de 19,25 mgKOH/g, o óleo de polpa apresentou valores de 61,41mgKOH/g. Esta diferença pode ser atribuída à presença do endocarpo lenhoso que envolve a amêndoa e cumpre a função de proteção contra processos de degradação (RODRIGUES, 2007).

Rodrigues (2007) encontrou valores de índice de acidez nas faixas de 1,7 a 24 mgKOH/g e 10 a 91 mgKOH/g para os óleos da amêndoa e polpa respectivamente, cabe ressaltar que em seu trabalho os óleos utilizados foram obtidos a partir de processos controlados desde a coleta. Entretanto os óleos utilizados neste trabalho foram obtidos comercialmente, não sendo conhecido o tipo de processamento que, juntamente com o armazenamento, podem ter contribuído para os valores de índices de acidez altos. As condições de coleta, refrigeração e armazenamento das sementes e as técnicas de extração do óleo (artesanal e industrial) se mal empregadas favorecem à degradação oxidativa e à hidrólise dos triglicerídeos contidos no óleo, alterando de forma significativa as propriedades físico-químicas (SILVA, 2005).

Conforme os resultados obtidos para índice de acidez, ambos os óleos não são adequados para a obtenção de ésteres etílicos e metílicos

através de reações de transesterificação por catálise básica, pois apresentam valores de acidez muito superiores a 2 mgKOH/g (CANAKCI; GERPEN, 2001).

Os índices de peróxido verificados foram 6,22 meq/kg e 0,72 meq/kg para os óleos de amêndoa e polpa respectivamente. Os índices de peróxidos dos óleos extraídos das amêndoas apresentaram-se maiores do que os índices de peróxidos apresentados pelos óleos extraídos dos mesocarpos. Estes resultados divergem dos resultados encontrados na literatura. Apesar disto, os resultados verificados demonstraram-se satisfatórios para o estado atual de estabilidade oxidativa das amostras de ambos os óleos, uma vez que o intervalo de índice de peróxido estabelecido para óleos com qualidade de refino está compreendido em valores menores que 10 meq/kg óleo (Tabela 12).

Cabe ressaltar que, para a avaliação de estabilidade oxidativa, o índice de peróxido deve ser analisado juntamente com o índice de iodo uma vez que a presença de insaturações favorece o processo de degradação do óleo, portanto, quanto maiores os valores destes índices, menor a estabilidade oxidativa do óleo.

Os valores das médias do índice de iodo dos óleos extraídos das amêndoas de macaúba apresentaram-se significativamente menores do que os dos óleos extraídos dos mesocarpos. Estes resultados confirmam a elevada composição em triglicerídeos de cadeias saturadas provenientes dos ácidos graxos láuricos presentes nas amêndoas de macaúba. Ambos os óleos apresentaram valores inferiores a 120 gI_2/g , o que os torna atrativos à produção de biodiesel, uma vez que o biodiesel apresenta índice de iodo semelhante ao dos triglicerídeos percussores do combustível e para a utilização de biodiesel em veículos automotivos, a norma ANP 7/2008 estabelece o valor máximo para o índice de iodo igual a 120 gI_2/g .

A importância deste índice pode ser refletida em várias características no produto final. Segundo McCormick e colaboradores (2001) existe uma correlação entre índice de iodo, a densidade, o número de cetano e as

emissões de NO_x e de material particulado para biodiesel. Os resultados de suas pesquisas indicaram que quanto maior for o índice de iodo do biodiesel, maior será a densidade e menor será o número de cetano do mesmo, e que com o aumento do índice de iodo, aumentam se também as emissões de NO_x .

Além disso, esta pesquisa indicou que quanto maior for o grau de insaturação ($\text{I} > 115\%$ absorvido) de um biodiesel maior será a tendência de ocorrer polimerização e formação de depósitos de “goma” nos motores bem como menor será a estabilidade oxidativa, o que prejudicaria aplicações industriais do biodiesel como lubrificante e como combustível (McCORMICK et al., 2001). Desta maneira pode ser concluído que o fato de os óleos de amêndoa e polpa estarem entre os limites estipulados pelas normas internacionais é um importante indício que o biodiesel atenderá a princípio a algumas especificações de qualidade.

Os valores de viscosidade cinemática encontrados para os óleos de amêndoa e polpa respectivamente foram 28,61 e 36,20 cSt (Tabela 12). Em geral a viscosidade cinemática dos óleos vegetais varia na faixa de 30 – 40 cSt a 40°C. A viscosidade é um parâmetro importante a ser considerado uma vez que é uma das características físicas que limita a utilização direta do óleo nos motores a combustão interna. Os valores de densidade encontrados para os óleos de amêndoa e polpa (mesocarpo) foram de 0,92 e 0,91 g/cm^3 respectivamente. Valores muito próximos a este foram relatados por Rodrigues (2007).

Tabela 12 - Caracterização dos óleos de amêndoa e polpa de macaúba

Óleo de Macaúba					
Parâmetro	Unidade	Amêndoa	Amêndoa literatura*	Polpa	Polpa literatura*
Índice de Acidez	mgKOH/g	19,25	1,7- 24	61,41	10 -91
Índice de saponificação	mgKOH/g	242,88	---	188,70	---
Índice de Peróxido	mEq/kg	6,22	8 – 10	0,72	16 – 18
Índice de Iodo	gI ₂ /g	27,14	32 – 44	79,14	70 – 85
Viscosidade absoluta (40°C)	cP	29,60	---	32,94	---
Densidade (25,8°C)	g/cm ³	0,92	0,91 -0,92	0,91	0,92 -0,93
Viscosidade cinemática(40°C)	cSt	28,61	--	36,20	

*RODRIGUES, 2007

Com base na caracterização dos óleos, optou-se por utilizar o óleo de amêndoa para o planejamento experimental da etapa de pré-tratamento, uma vez que este apresentou índice de acidez menor comparado ao óleo de polpa de macaúba.

Posteriormente foram pesquisadas alternativas para aplicação da etapa de pré-tratamento também no óleo de polpa de macaúba.

4.2 Análise Cromatográfica do óleo de amêndoa de macaúba

A análise cromatográfica (Tabela 13) mostra que o óleo de amêndoa é composto predominantemente pelos ácidos láurico, oléico e mirístico, o que confirma a predominância de ácidos graxos saturados e, em consequência, o índice de iodo encontrado no item 4.1.

Tabela 13 - Composição de ácidos graxos do óleo de amêndoa de macaúba

Ácido graxo	Valores(m/m%) Óleo de amêndoa de macaúba
C 6:0 - capróico	0,45
C 8:0 - caprílico	5,39
C10:0 - cáprico	3,96
C12:0 – láurico	36,09
C14:0 – mirístico	10,19
C16:0 – palmítico	8,65
C16:1 – palmitoléico	0,10
C17:0- margárico	0,05
C17:1-cis-10-heptadecenóico	0,05
C18:0 – esteárico	3,58
C18:1 – oléico	27,70
C18:2- linoléico	3,39
C20:0 – araquídico	0,16
C20:1 – eicosenóico	0,12
C22:0 – behênico	0,06
C24:0 – lignocérico	0,06

A composição de ácidos graxos também foi utilizada para o cálculo da massa molar média do óleo de amêndoa. Esta informação foi utilizada para os cálculos estequiométricos das reações de esterificação ácida. A Tabela 14 apresenta os valores das médias ponderadas dos ácidos graxos e dos respectivos triglicerídeos.

Tabela 14 - Massa molar média de ácidos graxos e triglicerídeos do óleo de amêndoa de macaúba

	M_{AG}	M_{TG}	%
C 6:0 - caprótico	116,158	386,474	0,45
C 8:0 - caprílico	144,211	470.633	5,39
C10:0 – cáprico	172,260	554,78	3,96
C12:0 – láurico	200,318	638,954	36,09
C14:0 – mirístico	228,361	723,129	10,19
C16:0 – palmítico	256,424	807,285	8,65
C16:1 – palmitoléico	254,397	801,237	0,10
C17:0- margárico	270,424	849,297	0,05
C17:1- cis-10-heptadecenóico	268,424	843,272	0,05
C18:0 – esteárico	284,477	891,440	3,58
C18:1 – oléico	282,461	885,392	27,70
C18:2- linoléico	280,445	873,297	3,39
C20:0 – araquídico	312,530	975,595	0,16
C20:1 – eicosenóico	310,530	969.590	0,12
C22:0 – behênico	340,580	1059,740	0,06
C24:0 – lignocérico	368,63	1143,89	0,06
Σ	232,617	735,853	100

Sendo o índice de acidez do óleo da amêndoa de 19,25 mgKOH/g o percentual em massa de ácidos graxos livres (%AGL) é de 9,67% resultando em uma massa molar de 611,36 g/mol, segundo cálculo realizado de acordo com a Equação 2 item 3.3.3..

4.3 Estudo da etapa de pré-tratamento

O objetivo desta etapa foi reduzir o índice de acidez inicial do óleo de amêndoa a valores inferiores ou iguais a 2 mgKOH/g que corresponde a um percentual de ácidos graxos livres de 1%. Segundo a literatura esses valores

são adequados à aplicação da reação de transesterificação alcalina (CANAKCI; GERPEN, 2001).

Os fatores estudados foram concentração de catalisador, razão molar óleo:etanol e temperatura. A matriz experimental para o planejamento fatorial é ilustrada na Tabela 15, cabe ressaltar que os experimentos foram realizados de modo aleatório e o erro experimental do planejamento foi obtido através da média e desvio padrão dos pontos centrais que foram repetidos.

Analisando os resultados pode-se constatar que os experimentos 4 e 2 atingiram os valores adequados para o índice de acidez. Entretanto, é necessária uma análise estatística para identificar os níveis que minimizam os valores de índice de acidez, bem como a influência das variáveis na reação. Para isto foi utilizado o software MINITAB 16[®].

Tabela 15 - Matriz de planejamento experimental 2³ da etapa de esterificação ácida

Ensaio	(A) %m/m H ₂ SO ₄	(B) Óleo:etanol	(C) (°C)	Índice de acidez (IA)
1	1,0	1:6	50	4,24
2	2,0	1:6	50	2,02
3	1,0	1:12	50	3,50
4	2,0	1:12	50	1,85
5	1,0	1:6	70	3,60
6	2,0	1:6	70	2,57
7	1,0	1:12	70	2,22
8	2,0	1:12	70	2,63
9	1,5	1:9	60	2,61
10	1,5	1:9	60	2,40
11	1,5	1:9	60	2,55

4.3.1 Análise de significância dos fatores independentes no Índice de acidez

Foi realizada a análise da influência dos efeitos dos fatores em função da variável resposta índice de acidez (IA). Esta análise foi realizada por meio do Gráfico de Pareto (Figura 20) que utilizou o teste t para verificar a significância dos efeitos das variáveis independentes.

De acordo com a distribuição t para um planejamento com 3 réplicas o grau de liberdade é 2, tendo o experimento um grau de confiança de 95% (p -valor=0,05) o valor de t encontrado na tabela é de 4,303. Para o efeito de um fator ser significativo deve ter um valor superior ao t encontrado na tabela.

Analisando a Figura 20 pode-se concluir que somente os efeitos concentração e razão molar foram significativos. Para as interações de 2º e 3º ordem, observa-se que somente as interações concentração/temperatura (AC) e concentração/razão molar (AB) apresentaram significância estatística.

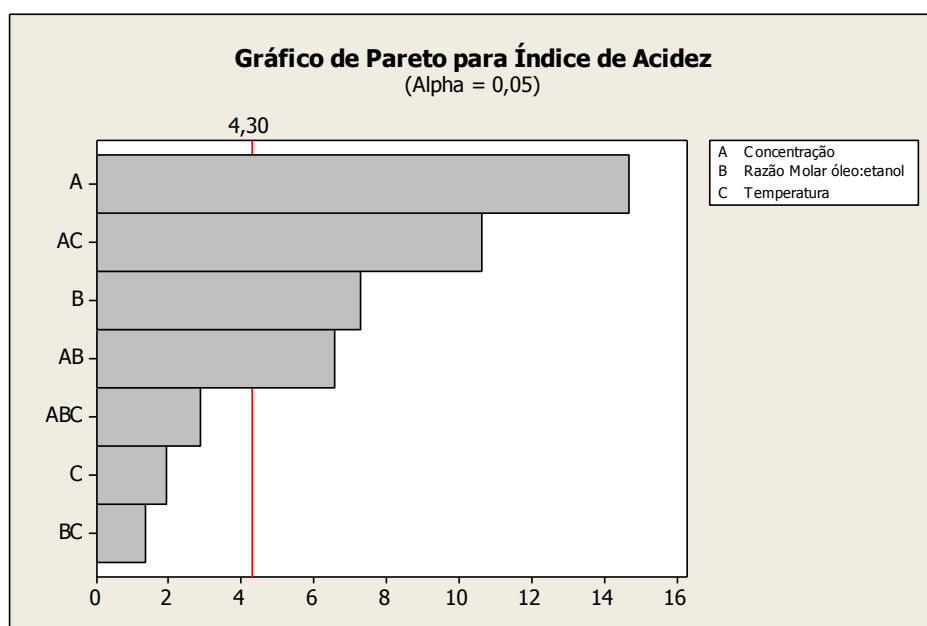


Figura 20 - Gráfico de Pareto

A Figura 21 apresenta a influência de cada fator na média de índice de acidez. Esta média é representada pela linha paralela ao eixo das ordenadas. A concentração de catalisador (A) e a razão molar (B) foram significativas, sendo que 2% (em massa) de catalisador e razões molares entre 1:9 e 1:12 devem ser adotados para minimizar o índice de acidez. A variável temperatura, nos níveis adotados no experimento, não foi significativa no processo.

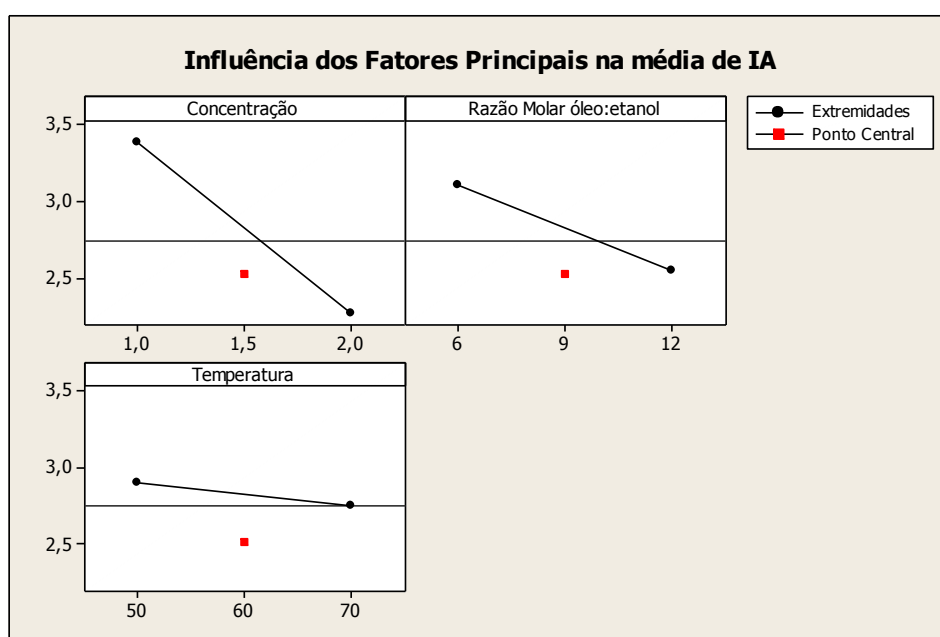


Figura 21 - Gráfico dos efeitos principais na média de índice de acidez

Como as interações foram significativas no processo, para determinar os níveis adequados para diminuição do índice de acidez foi necessário a análise das interações na variável resposta IA (Figura 22). Apesar da variável temperatura (C), não ter sido identificada como influente na reação de pré-tratamento, a interação razão molar/temperatura (AC) foi significativa. Na análise da Figura 22, observa-se que com 2% (em massa) de catalisador obtêm-se os menores índices de acidez. Fixando esta concentração e variando a razão molar observa-se que o índice de acidez se mantém praticamente constante. Entretanto, quando a temperatura é variada de 50 para 60 °C observa-se que há um aumento no índice de acidez. Portanto a temperatura adequada para o processo é a de 50 °C.

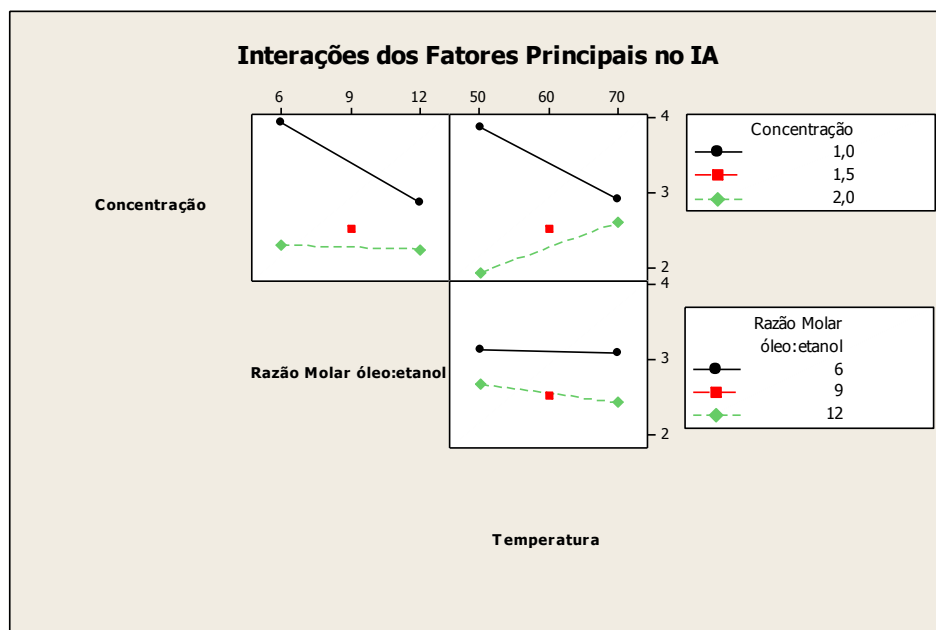


Figura 22 - Gráfico das interações dos fatores principais no índice de acidez

Os níveis apontados para minimizar o índice de acidez, segundo a análise do planejamento, foram: concentração de catalisador (A) 2% (em massa); razão molar (B) 1:9 e a temperatura de 50 °C. Como na matriz de planejamento não consta esta combinação de fatores, foi necessário realizar um novo experimento. Neste novo ensaio o índice de acidez do óleo de amêndoa de macaúba foi reduzido para 1,46 mgKOH/ g confirmando a análise correta do planejamento.

4.3.2 Análise da significância do modelo matemático para etapa de pré-tratamento

Na Tabela 16 estão mostrados os valores numéricos dos efeitos e das interações, os valores dos coeficientes do modelo matemático bem como o desvio padrão associados a eles (SE Coef).

Os efeitos principais bem como as interações foram analisados anteriormente por intermédio dos gráficos. Entretanto com os dados da

Tabela16 é possível fazer uma análise quantitativa dos efeitos na etapa de esterificação ácida.

O objetivo da etapa de pré-tratamento foi diminuir o IA. O sinal negativo a frente do valor numérico significa que a mudança de níveis dos fatores de (-) para (+) ocasionaram uma diminuição do índice de acidez. Esta diminuição foi de 1,1225 quando a concentração variou de 1% para 2%*m/m*, e de 0,5575 quando a razão molar variou de 1:6 para 1:12. A temperatura como constatada anteriormente não foi significativa no processo.

Em análises estatísticas, quando uma hipótese nula é verdadeira, e durante a tomada de decisão ela é rejeitada, um erro do tipo I é cometido. Esta probabilidade de cometer um erro do tipo I é chamada de alfa (α) e, muitas vezes, refere-se ao nível de confiabilidade de uma distribuição normal de dados. É comum o emprego do valor de alfa variando de 0,05 a 0,10 que corresponde à adoção de um intervalo de confiança entre 95 e 90%, respectivamente, desta forma o teste p de hipóteses assume o mesmo valor de alfa. Se o valor de alfa encontrado é maior do que o alfa estabelecido, este dado é considerado estatisticamente não significativo; caso contrário, se o valor for menor que o α adotado, o dado é considerado estatisticamente significativo (HINES et al., 2006).

Para a análise estatística desse experimento foi utilizado p -valor de 0,05, significando um grau de confiança de 95%.

O uso do planejamento fatorial e a análise estatística permitiram expressar o índice de acidez, como um modelo linear, podendo a resposta ser escrita como uma função das variáveis significativas (Equação 4).

$$IA=2,829-0,561(A)-0,2787(B)-0,074(C)+0,251(A)(B)+0,406(A)(C) \quad (4)$$

Através da análise de significância (p -valor $\leq 0,05$) pode-se observar que os coeficientes que apresentam significância estatística foram aqueles referentes à concentração de catalisador, razão molar, interação concentração/razão molar e concentração/temperatura. Embora o

coeficiente temperatura não seja significativo, ele consta no modelo porque a interação concentração/temperatura é significativa, portanto o coeficiente associado à temperatura não deve ser desprezado (Tabela 16).

Tabela 16 - Estimativa dos efeitos e coeficientes para índice de acidez

	Efeito	Coef	SE Coef	p-valor
Constante		2,8288	0,03824	0,000
Concentração	-1,1225	-0,5612	0,03824	0,005
Razão Molar	-0,5575	-0,2787	0,03824	0,018
Temperatura	-0,1475	-0,0738	0,03824	0,194
Concentração*Razão Molar	0,5025	0,2512	0,03824	0,022
Concentração*Temperatura	0,8125	0,4062	0,03824	0,001
Razão Molar*Temperatura	0,2175	0,1087	0,03824	0,105
Concentração*Razão Molar*Temperatura	-0,1025	0,0513	0,03824	0,312
Ct Pt		-0,3088	0,07323	0,052

O método mais usado para avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é análise de variância (ANOVA). A Tabela 17 apresenta a análise de variância dos fatores concentração de catalisador, razão molar e temperatura, bem como de suas interações em função da diminuição de índice de acidez. O teste *p*-valor comprova mais uma vez as informações descritas na Tabela 16. O modelo matemático encontrado não demonstra indícios de falta de ajuste e apresenta um R^2 com valor de 0,9782, explicando 97,82% das variações em torno da média. O desvio padrão (*s*) obtido através das réplicas no ponto central foi de 0,1082.

Tabela 17- Análise de variância para índice de acidez¹

	G.L.	SQ	MQ	F	p- valor
Efeitos Principais	3	3,18514	1,06171	90,74	0,011
Concentração	1	2,52001	2,52001	215,39	0,005
Razão	1	0,62161	0,62161	53,13	0,018
Temperatura	1	0,04351	0,04351	3,72	0,194
Interações de 2ª Ordem	3	1,84634	0,61545	52,60	0,019
Concentração*Razão Molar	1	0,50501	0,50501	43,16	0,022
Concentração*Temperatura	1	1,32031	1,32031	112,85	0,009
Razão Molar*Temperatura	1	0,02101	0,02101	1,80	0,0312
Interações de 3ª Ordem	1	0,09461	0,09461	8,09	0,105
Concentração*Razão Molar*Temperatura	1	0,09461	0,09461	8,09	0,105
Curvatura	1	0,20799	0,20799	17,78	0,052
Erro Residual	2	0,02340	0,01170		
Erro Puro	2	0,02340	0,01170		
Total	10	5,35747			

Concentração de catalisador (%m/m)

Através da análise da Figura 21 pode ser observado que o fator concentração de H₂SO₄ foi o que apresentou maior impacto sobre a variável resposta, significando que o índice de acidez é mais sensível a este fator. De acordo com o gráfico podemos afirmar que a condição reacional que minimiza o índice de acidez é a condição de nível +1(2 %m/m de ácido sulfúrico).

Esses resultados estão em concordância com a literatura. A importância do fator concentração de catalisador também foi comprovada por Canakci e Van Gerpen (2001). Em seus estudos foram utilizadas misturas sintéticas de óleo de soja e ácido palmítico nas proporções de 20 e 40% em massa de ácidos graxos livres. Os autores observaram que na ausência de catalisador a mistura contendo 20% de ácido palmítico apresentou uma pequena redução no índice de acidez (41,33 mgKOH/g foi

¹ Os termos GL, SQ, MQ e F apresentados com as Tabelas ANOVA significam respectivamente: O Grau de Liberdade; Soma dos Quadrados; Média da Soma de Quadrados (SQ dividida pelo GL) e Fator estatístico utilizado para avaliar a significância da fonte de variabilidade e base de cálculo dos p-valores.

reduzida para 33,38 mgKOH/g). Entretanto, nos ensaios conduzidos na presença de catalisador os índices de acidez obtiveram uma redução rápida logo após a adição do metanol/H₂SO₄. De acordo com este trabalho também pode ser observado que quando utilizada a concentração de catalisador de 5% o índice de acidez caiu para 1,77 mgKOH/g, e quando a concentração foi aumentada para 25%, o índice de acidez foi reduzido para 0,54 mgKOH/g. Desta forma é confirmada a hipótese de que a diminuição de índice de acidez é favorecida pelo aumento da concentração de catalisador no meio reacional.

Razão molar óleo:etanol

A razão molar é um parâmetro importante a ser avaliado, uma vez que valores superiores à razão estequiométrica deslocam a reação no sentido de formação de produto, proporcionando maior conversão de ácidos graxos a biodiesel. Os níveis escolhidos para serem avaliados foram 1:6 (nível -1) e 1:12 (nível +1) que são os níveis comumente apontados pela literatura (VÖLZ, 2009; ZHANG e JIANG, 2008; CANAKCI e VAN GERPEN, 2001)

Através da Figura 21 pode ser concluído que um aumento na razão molar proporciona uma redução no índice de acidez. Contudo, os valores médios de índice de acidez nos níveis 0 (1:9) e +1 (1:12) foram praticamente iguais, desta maneira o valor de razão molar escolhido para as próximas etapas foi de 1:9.

Os resultados encontrados estão próximos aos valores encontrados na literatura. Um estudo recente desenvolvido por Sharma e Singh (2010) mostra que para a obtenção de biodiesel a partir de óleo de Kusum (*Schleichera triguga*) com índice de acidez inicial de 21,30 mgKOH/g, as condições de esterificação ácida otimizadas foram razão molar metanol:óleo 10:1, concentração de ácido sulfúrico de 1,0 %(v/v) e temperatura de 50±5°C.

Em um trabalho anterior Zhang e Jiang (2008) utilizaram a etapa de pré-tratamento ao óleo de pimenta de Sichuan (*Zanthoxylum bungeanum*) com uma acidez inicial de 45,51 mgKOH/g óleo, com álcool metílico e ácido sulfúrico. No trabalho foi observado que nas reações conduzidas a 60 °C, utilizando 2% de ácido sulfúrico, por 80 min, quando utilizadas razões molares menores que 1:24 os índices de acidez obtidos eram superiores a 2 mgKOH/g. Contudo para as reações conduzidas com razões molares óleo:álcool maiores que 1:24 os índices de acidez diminuíram a valores inferiores a IA=2,0 mgKOH/góleo, possibilitando a aplicação da catálise alcalina.

Os dados mostram que a reação de esterificação ácida é beneficiada com o aumento da razão molar.

Temperatura

Os níveis adotados para a temperatura neste planejamento não se mostraram significantes no processo. No entanto as interações foram significativas, analisando o gráfico das interações (Figura 22) foi determinada a temperatura de 50 °C como adequada para otimizar a diminuição do índice de acidez.

Resultados similares também foram encontrados na literatura. Ramadhas e colaboradores (2005) estudou a influência do fator temperatura na diminuição do índice de acidez do óleo de borracha não refinado e verificou que a temperatura adequada para o processo de pré-tratamento foi de 45 ± 5 °C. Um estudo recente de otimização de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura, também indicou que a temperatura ideal para a etapa de esterificação utilizando metanol e ácido sulfúrico foi de 51 °C (CHAROENCHAITRAKOOL; THIENMETHANGKON, 2011).

4.3.3 Curva de diminuição do índice de acidez

Para este estudo foi realizada a reação em escala aumentada de 10×. Com o levantamento da curva cinética foi possível determinar o tempo necessário para diminuição do índice de acidez na etapa de pré-tratamento. De acordo com o gráfico (Figura 23) observa-se que no tempo de 120 min a reação atingiu o valor mínimo de 1,85 mgKOH/g. Sendo este o tempo necessário para a etapa de pré-tratamento.

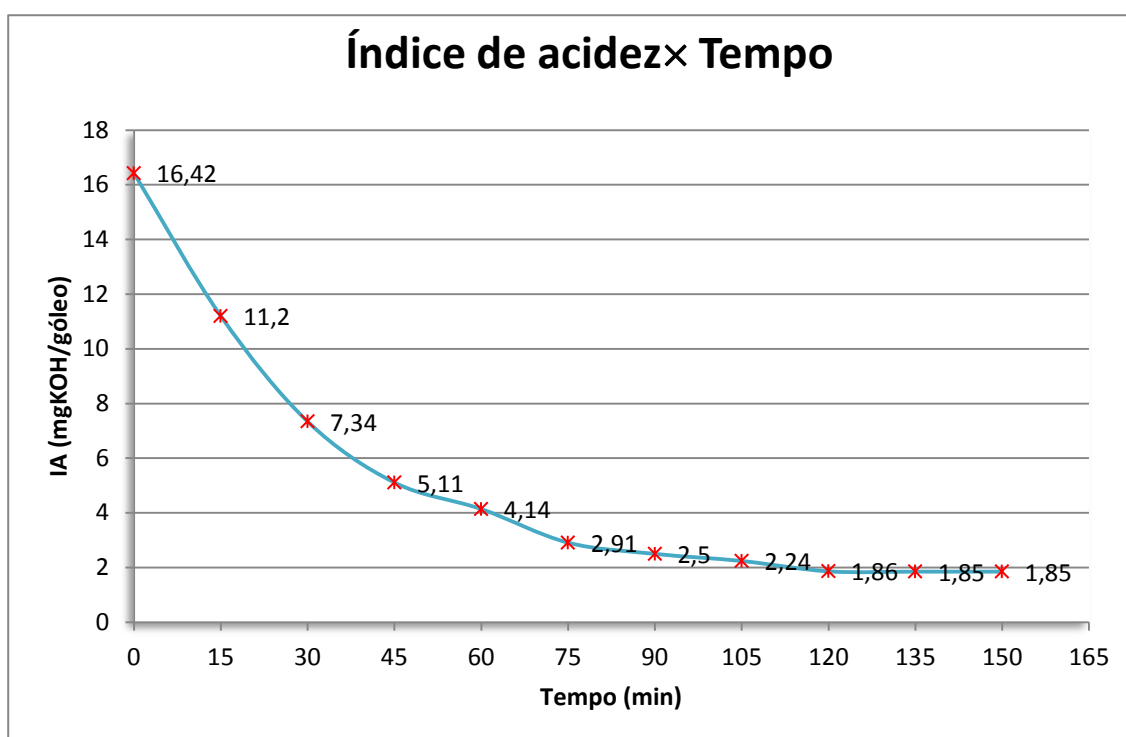


Figura 23 - Gráfico da diminuição de índice de acidez

4.3.4 Aplicação da etapa de pré-tratamento a óleos de macaúba com diferentes índices de acidez

A etapa de pré-tratamento foi aplicada também em óleos de macaúba que apresentavam índices de acidez superior ao óleo de amêndoa de macaúba utilizado no delineamento experimental (Figura 24).

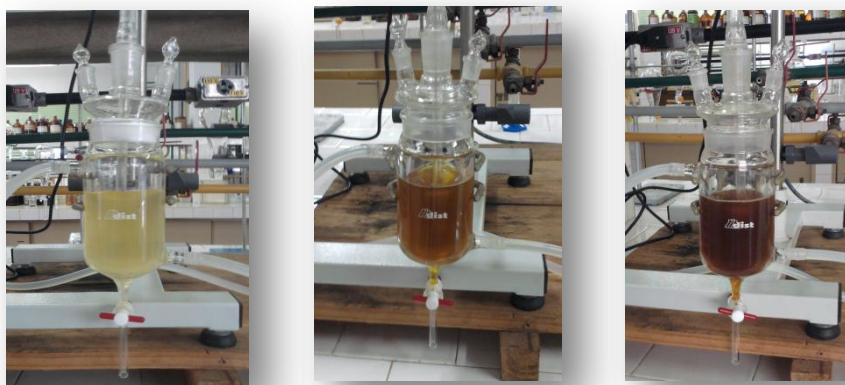


Figura 24 - Óleo de amêndoa de macaúba (29,82 mgKOH/g); Óleo de Polpa de macaúba (32,64mgKOH/g); Óleo de polpa de macaúba (119,76mgKOH/g).

Os resultados estão apresentados na Tabela 18. Inicialmente as reações foram conduzidas utilizando as condições reacionais determinadas pelo delineamento experimental (2% m/m de H_2SO_4 , razão molar óleo:etanol 1:9, temperatura de 50 °C) em um tempo de 2h. Nesta primeira etapa os índices de acidez não reduziram a valores menores que 1% (2 mgKOH/g).

Uma nova estratégia foi então adotada para reduzir o índice de acidez. Os óleos foram levados ao reator e submetidos a 1 h de reação de esterificação. Em seguida o meio reacional foi transferido para funil de separação no qual permaneceu por aproximadamente 12 h. Foram separadas duas fases, a fase oleosa foi novamente submetida à etapa de pré-tratamento por mais 1 h.

Canakci e Gerpen (2001) adotaram este procedimento para reduzir o índice de acidez de uma mistura sintética com 40% AGL. Segundo os

autores a água produzida na conversão de ésteres inibe a continuação da reação, desta maneira quando se adota este procedimento há um deslocamento do equilíbrio químico na direção de formação de produtos.

Esta metodologia foi eficiente na diminuição de índice de acidez dos óleos com 14,46 e 32,64% de AGL. Entretanto, o óleo de polpa de macaúba com índice de acidez inicial (IA_0) de 119,76 mgKOH/g não apresentou redução que permitisse a posterior aplicação da etapa de transesterificação alcalina.

Tabela 18 - Redução de índice de acidez para óleos de macaúba com diferentes índices de acidez

Tempo reacional	%AGL	IA_0	Processo em	Processo em 2	
			1 etapa	etapas	
			2 h	1 h	2 h
			IA	IA	IA
Óleo de amêndoa	14,46	29,82	4,00	4,92	1,79
Óleo de polpa	32,64	64,70	8,68	12,89	2,09
Óleo de polpa	59,84	119,76	23,78	40,17	14,85

4.3.5 Aplicação da sonoquímica na etapa de pré-tratamento

As reações de pré-tratamento sob influência das ondas ultrassônicas também foram realizadas nas condições reacionais determinadas no delineamento experimental.

A Tabela 19 apresenta os valores de índice de acidez para reação de pré-tratamento com agitação mecânica, para reação assistida por ondas ultrassônicas em banho e sonda.

Tabela 19 - Aplicação das ondas ultrassônicas na etapa de pré-tratamento

Índice de Acidez (mgKOH/g)			
Tempo (min)	Reação de esterificação ácida	Reação de esterificação em banho ultrassônico	Reação de esterificação em sonda ultrassônica
15	11,2	10,01	5,63
30	7,34	8,25	5,39
45	5,11	5,64	4,47
60	4,14	4,68	4,44

De acordo com os dados apresentados na Tabela 19 e com a análise do gráfico de redução de índice de acidez (Figura 25). Observa-se que a curva de redução de índice de acidez do óleo submetido a etapa de pré-tratamento em banho ultrassônico foi bastante similar à redução de índice de acidez do óleo submetido a etapa de pré-tratamento com agitação mecânica.

Stavarache et al. (2006) constataram uma pequena, interação com a via ácida. Segundo os autores isto pode ser explicado pelo mecanismo primário da reação de esterificação que está relacionado ao ataque da carbonila ao próton, neste processo o fator limitador não é a transferência de fases e sim a homogeneidade do sistema.

Entretanto a curva de redução de índice de acidez para o óleo de amêndoa submetido à etapa de pré-tratamento em sonda ultrassônica apresentou uma rápida redução nos primeiros 15 min de reação, depois deste tempo o índice de acidez é praticamente constante. Uma hipótese é que a aplicação direta das ondas ultrassônicas tenha potencializado as taxas de conversões e se tratando de uma reação reversível tenha rapidamente atingido o equilíbrio químico.

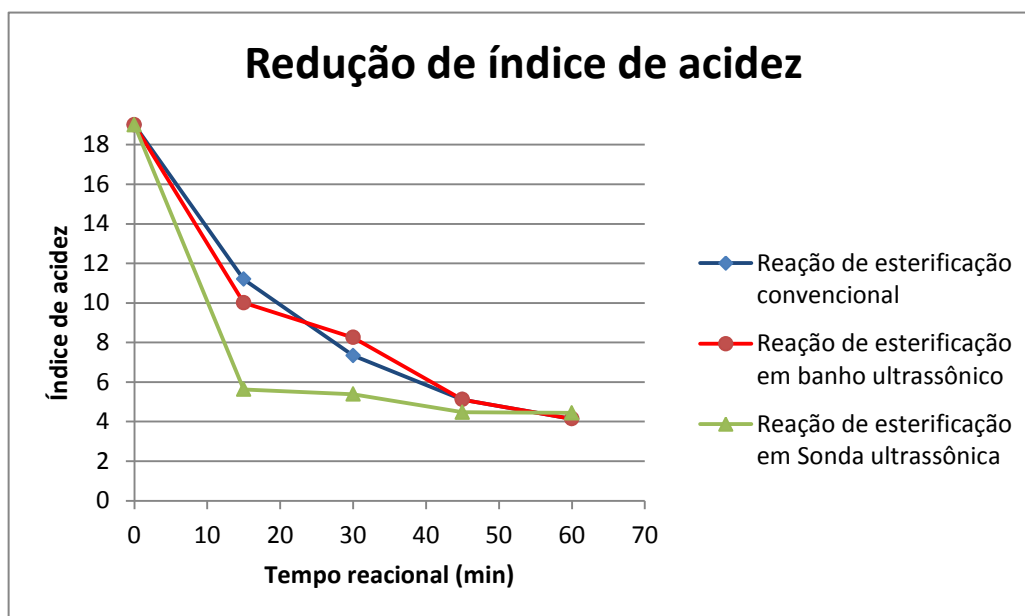


Figura 25 - Redução de índice de acidez na etapa de pré-tratamento

Em um artigo de revisão recente é relatada uma perspectiva positiva à utilização do ultrassom associada a catálise ácida apresentando como principal vantagem a redução no tempo de reação (BADDAY et al., 2012).

A partir destes dados foi explorada uma alternativa para reduzir o índice de acidez a valores inferiores a 1% utilizando o ultrassom de sonda. Para isto, o óleo de amêndoa de macaúba foi submetido à etapa de tratamento em sonda ultrassônica por 15 min, em seguida o meio reacional foi levado ao funil de separação por aproximadamente 2 h no qual separou-se duas fases. A fase aquosa foi descartada e a fase oleosa (inferior) foi submetida a uma segunda reação de esterificação nas mesmas condições reacionais utilizadas anteriormente.

Com este procedimento esperava-se retirar a água produzida na esterificação e desta maneira deslocar a reação no sentido da formação de ésteres. No entanto isto não ocorreu, enquanto na primeira etapa de pré-tratamento houve uma redução do índice de acidez para 5,63 mgKOH/g, na segunda etapa o índice aumentou para 6,24 mgKOH/g. Uma hipótese para os resultados obtidos é que ao adicionar novamente o ácido sulfúrico ao

meio reacional, juntamente com a aplicação da sonoquímica, isto tenha potencializado a reação de hidrólise dos ésteres formados bem como dos triglicerídeos presentes no meio. Deng, Fang e Liu (2010) estudaram a etapa de pré-tratamento do óleo de *Jatropha curcas L.*, na presença de H_2SO_4 em reator ultrassônico, estes pesquisadores constataram em seu trabalho que, com o aumento da concentração de catalisador até 4% v/v, havia uma diminuição dos valores de índice de acidez. No entanto, com a utilização de concentrações superiores a esta, o valor de índice de acidez aumentava sugerindo a hidrólise dos ésteres formados.

4.4 Preparação do meio reacional para a etapa de transesterificação alcalina

Foram realizadas quatro reações de pré-tratamento nas condições de 2% m/m de H_2SO_4 , razão molar óleo:etanol de 1:9 e temperatura de 50 °C. Os valores de índice de acidez de cada reação estão apresentados na Tabela 20.

Foi observado que os valores de índice de acidez foram superiores ao valor encontrado para a reação realizada em escala reduzida (1,46 mgKOH/g). Uma das possíveis explicações seria o fato de que o aumento do volume de reagentes tenha dificultado a transferência de fases. Uma maneira de solucionar esta diferença seria a realização de um estudo detalhado sobre a reação e a extrapolação de escala, uma vez que, para o aumento de escala alguns critérios devem ser obedecidos, como por exemplo, as dimensões do reator e o tipo de agitador. Como o objetivo desta etapa era obter um meio reacional homogêneo para a etapa de transesterificação não houve um estudo detalhado com relação a extrapolação da escala.

Apesar da diferença, quando as reações foram misturas resultaram em um meio reacional com índice de acidez de 1,89 mgKOH/g. De acordo

com a literatura valores de até 2 mgKOH/g são satisfatórios para a aplicação da transesterificação alcalina (CANACKI; GERPEN, 2001).

Tabela 20 - Índice de acidez das reações realizadas em reator de 3,5L

Reação	IA(mgKOH/g)	IA da Mistura(mgKOH/g)
1	1,85	
2	1,95	1,89
3	1,76	
4	1,75	

4.5 Etapa de transesterificação alcalina com agitação mecânica

Na Tabela 21 estão apresentados os valores de conversão em ésteres etílicos (CEE) na reação de transesterificação alcalina em óleo de amêndoa submetido previamente à etapa de pré-tratamento. O valor da CEE na etapa de esterificação ácida foi de 19,90%. Desta maneira para análise estatística do planejamento, a conversão em ésteres etílicos foi calculada utilizando o valor de conversão total e subtraindo o valor de conversão obtido na etapa de pré-tratamento. Observa-se que o experimento 7 e os experimentos no Ponto Central (PC) obtiveram conversão próximas a 100%.

Tabela 21 - Matriz de planejamento experimental 2³ da etapa de transesterificação alcalina com agitação mecânica

Ensaio	(A) %m/m KOH	(B) Óleo:etanol	(C) (°C)	%CEE Total	%CEE na etapa de transesterificação
1	1,0	1:4	30	80,72	60,82
2	2,0	1:4	30	86,66	66,76
3	1,0	1:8	30	96,06	76,13
4	2,0	1:8	30	97,64	77,74
5	1,0	1:4	60	76,98	57,08
6	2,0	1:4	60	94,95	75,05
7	1,0	1:8	60	101,30	81,40
8	2,0	1:8	60	91,09	71,19
9	1,5	1:6	45	99,90	80,00
10	1,5	1:6	45	101,74	81,84
11	1,5	1:6	45	99,66	79,76

A técnica utilizada para determinação da conversão de ésteres foi por RMN de H¹, desenvolvida por Garcia (2006) e validada por Paiva (2010). No entanto, a metodologia foi desenvolvida para óleos com baixos teores de ácidos graxos livres. De acordo com a técnica, os ésteres quantificados são provenientes dos mono, di e triglicerídeos presentes no óleo.

Contudo, a matéria prima empregada neste trabalho, possui como característica um índice de acidez elevado gerando também ésteres provenientes de ácidos graxos na etapa de pré-tratamento, que não são computados no cálculo da conversão global. Desta maneira no cálculo das conversões de ésteres etílicos foram encontradas conversões superiores a 100%.

Nas Figuras 26, 27 e 28 estão ilustrados os espectros de RMN de H¹ na região compreendida entre 4,35 e 4,05 ppm do óleo de amêndoa, do óleo de amêndoa de macaúba submetido a etapa de pré-tratamento e do óleo após a etapa de transesterificação alcalina respectivamente.

Observa-se analisando as figuras conjuntamente o aparecimento do pico na região de 4,08 ppm referente ao quarteto gerado pelos prótons do CH₂ etoxílico (Figura 27). Sequencialmente após a etapa de transesterificação o quarteto gerado pelos prótons do CH₂ etoxílico não apresenta nenhuma interferência indicando que houve conversão (Figura 28). O cálculo foi realizado de acordo com a Equação 3.

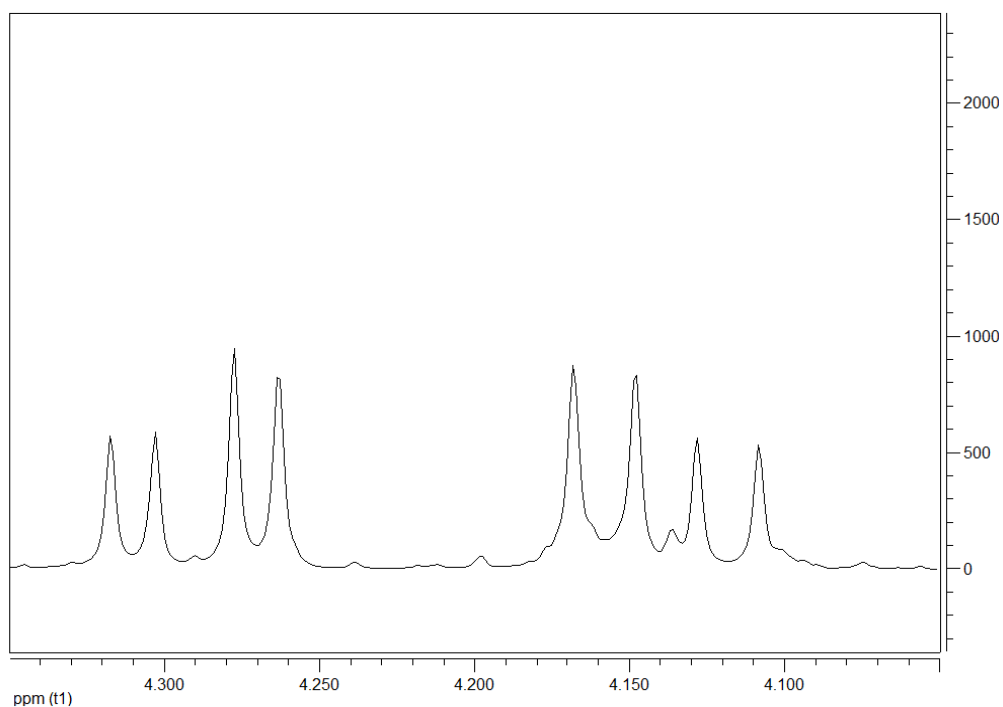


Figura 26 - Espectro de RMN H¹ para óleo de amêndoa de macaúba

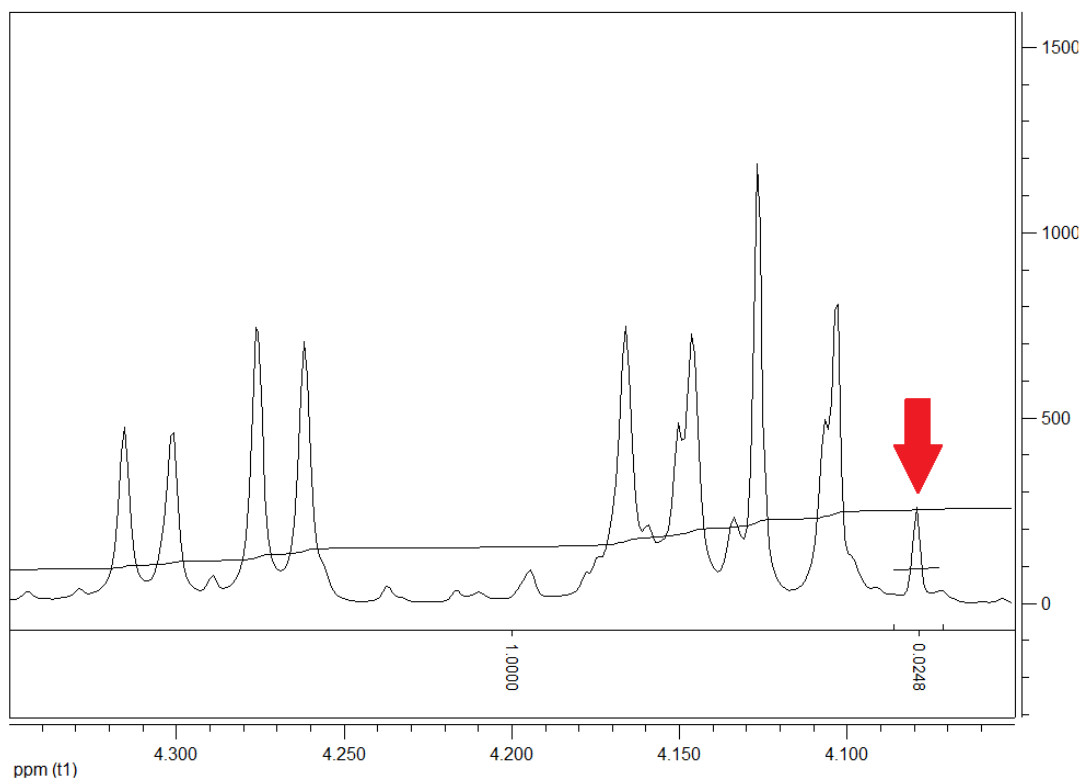


Figura 27 - Espectro de RMN H¹ para óleo de amêndoa de macaúba submetido a etapa de pré-tratamento

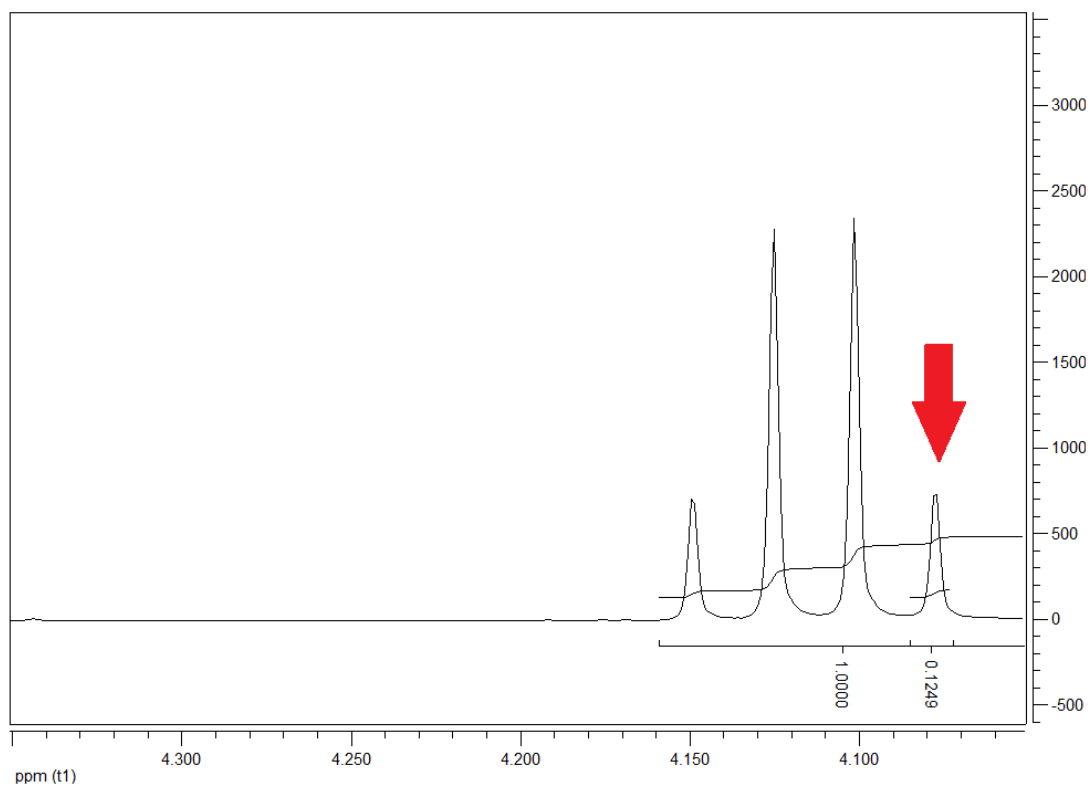


Figura 28 - Espectro de RMN H¹ para óleo de amêndoa de macaúba submetido a etapa de transesterificação alcalina.

4.5.1 Análise de significância dos fatores independentes na conversão de ésteres etílicos (CEE)

De acordo com o Gráfico de Pareto (Figura 29) os fatores concentração de catalisador (A), razão molar óleo:etanol (B) foram significativas na reação de transesterificação alcalina com agitação mecânica. A interação de segunda ordem AB, bem como a interação de terceira ordem (ABC) também foram significativas no processo. O grau de confiabilidade da análise foi de 95%.

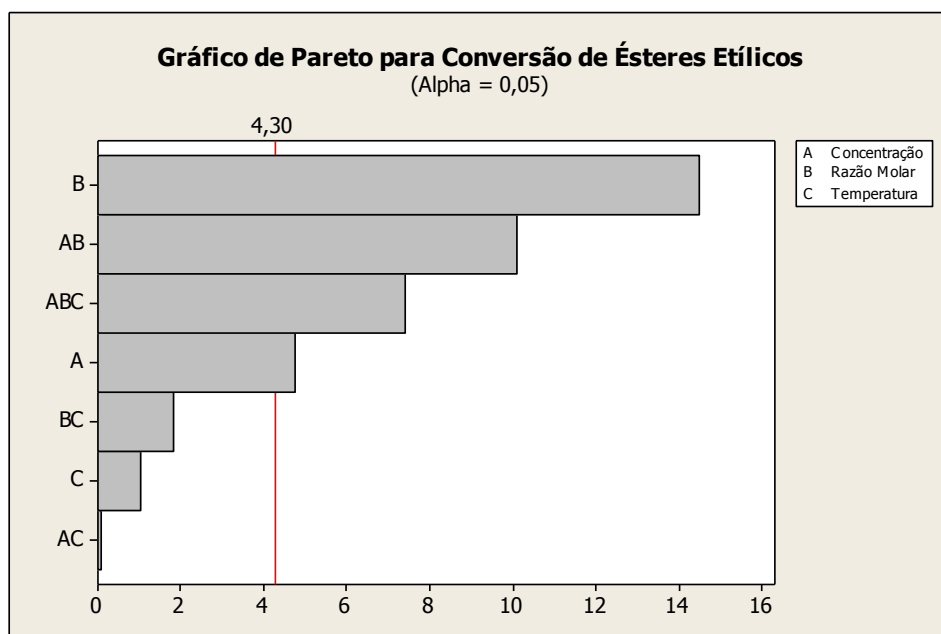


Figura 29 - Gráfico de Pareto para conversão de ésteres etílicos

Para avaliar os níveis dos fatores a serem adotados, visando maximizar a conversão em ésteres etílicos, foram feitas as análises dos gráficos dos efeitos principais (Figura 29) e das interações (Figura 30). Conforme Figura 30, observa-se que a razão molar foi o fator que mais influenciou no processo e que um aumento nesta variável ocasiona um aumento na conversão. A concentração de KOH (A) e a temperatura (C) não apresentaram grande impacto na variável resposta.

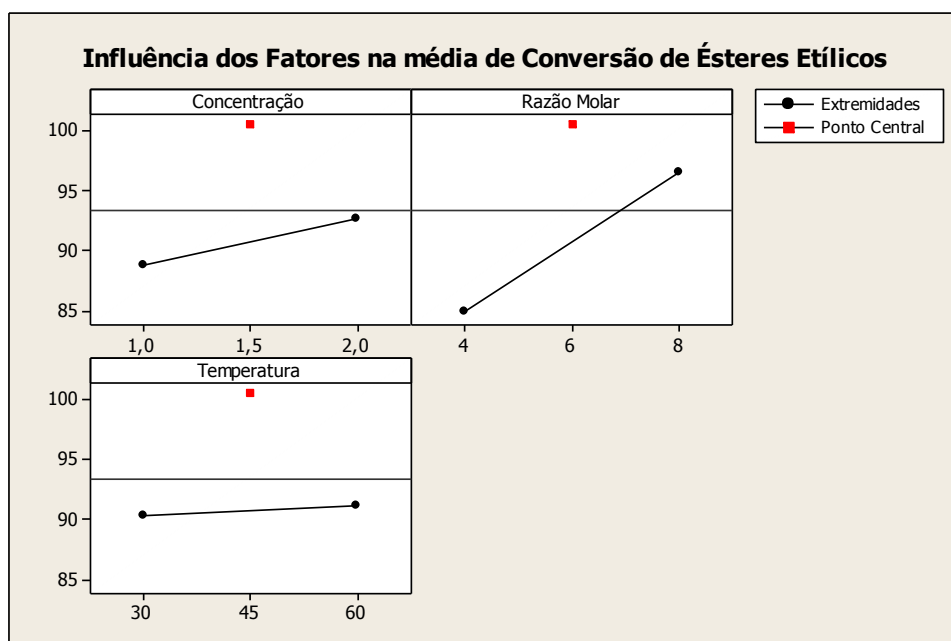


Figura 30 - Gráfico dos efeitos na média de conversão de ésteres etílicos

Como mencionado anteriormente, a interação concentração/razão molar (AB) é influente no processo de transesterificação alcalina. Com a análise da Figura 31 é possível observar como esta interação interferiu no processo de conversão de ésteres etílicos.

Observa-se que com razões molares de 1:4 e 1:6 a concentração de catalisador adequada é de 2% m/m. Entretanto com o aumento da razão molar para 1:8 a concentração adequada passa a ser de 1% m/m. Este comportamento sugere que a região escolhida para o planejamento deveria ser deslocada para regiões próximas a razão molar de 1:8 e concentração de catalisador de 1% m/m.

Apesar deste comportamento ambos os gráficos demonstram que a condição reacional que apresentou uma maior conversão foi a referente ao ponto central (PC) sendo que nestas condições foram alcançadas conversões de aproximadamente 100%.

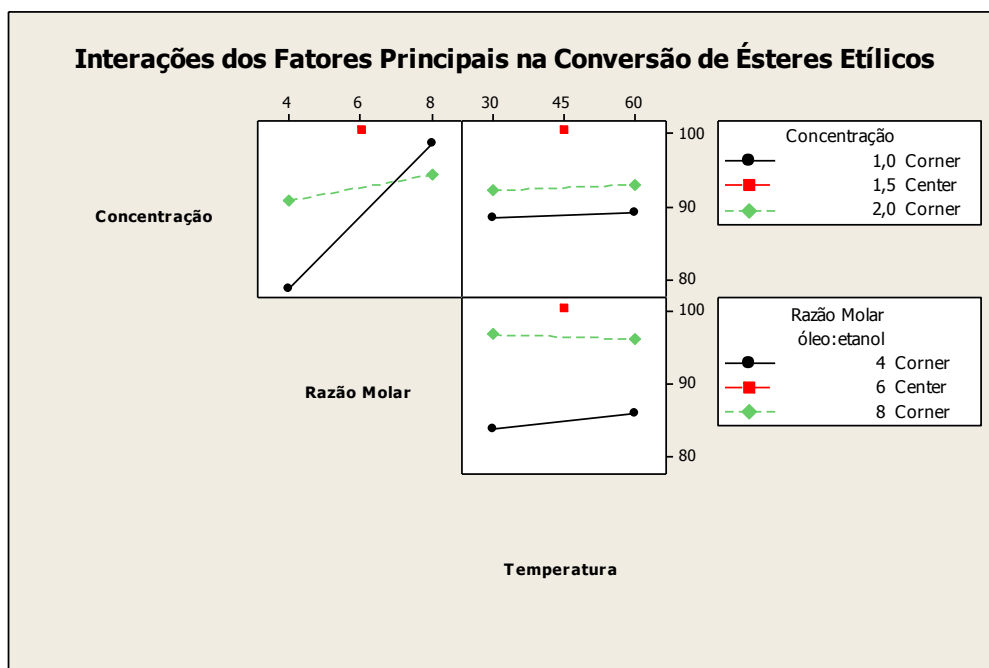


Figura 31 - Gráfico das interações dos fatores principais na conversão de ésteres etílicos

4.5.2 Análise da significância do modelo matemático para conversão de ésteres etílicos

O objetivo na etapa de transesterificação é obter altas conversões de ésteres etílicos. Desta maneira, na Tabela 22 estão expostos os valores dos efeitos na CEE. Analisando a tabela constata-se que os valores de conversão aumentaram 3,88% e 11,69% quando a concentração de catalisador e a razão molar respectivamente variaram do nível(-1) para (+1). A temperatura, mais uma vez, não foi considerada estatisticamente influente no processo.

Além dos efeitos, na Tabela 22 também foram mostrados os valores dos coeficientes do modelo matemático bem como o desvio padrão associados a eles (SE Coef).

Para a análise estatística desse processo foi utilizado p -valor de 0,05, significando um grau de confiança de 95%. O uso do planejamento fatorial e da análise estatística permitiram expressar a conversão de ésteres etílicos, como um modelo linear (Equação 5). O modelo linear apresentou um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9821 e um desvio padrão (s) 1,13795.

$$CEE=69,992+1,915(A)+5,843(B)+0,408(C)-4,063(AB)-2,980(ABC) \quad (5)$$

Através da análise de significância (p -valor $\leq 0,05$) pode-se observar que os coeficientes que apresentam significância estatística foram aqueles referentes à concentração de catalisador, razão molar, interação concentração/razão molar e concentração/razão molar/temperatura. Embora o coeficiente temperatura não seja significativo, ele consta no modelo porque a interação concentração/razão molar/temperatura é significativa, portanto o coeficiente associado à temperatura não deve ser desprezado.

Tabela 22 - Estimativas dos efeitos e coeficientes para conversão de ésteres etílicos

	Efeito	Coef	SE Coef	p - valor
Constante		69,992	0,4023	0,000
Concentração	3,830	1,915	0,4023	0,041
Razão Molar	11,686	5,843	0,4023	0,005
Temperatura	0,815	0,408	0,4023	0,418
Concentração*Razão Molar	-8,127	-4,063	0,4023	0,010
Concentração*Temperatura	0,056	0,028	0,4023	0,951
Razão Molar*Temperatura	-1,456	-0,728	0,4023	0,212
Concentração*Razão Molar*Temperatura	-5,960	-2,980	0,4023	0,018
Ct Pt		9,757	0,7704	0,006

A Tabela 23 apresenta a análise de variância dos coeficientes associados aos fatores e suas interações em função da conversão de ésteres etílicos. O teste p -valor comprova que os coeficientes que apresentam significância estatística foram aqueles já discutidos anteriormente.

Apesar de a curvatura ter sido apontada como significativa o modelo matemático linear não apresenta indícios de falta de ajuste uma vez que o

coeficiente de correlação é maior que 75%. A significância da curvatura pode ser explicada pela presença da interação de 3º ordem.

Tabela 23 - Análise de variância para conversão de ésteres etílicos

	GL	SQ	MQ	F	p- valor
Efeitos Principais	3	303,805	101,268	78,20	0,013
Concentração	1	29,335	29,335	22,65	0,041
Razão	1	273,142	273,142	210,93	0,005
Temperatura	1	1,329	1,329	1,03	0,418
Interações de 2ª Ordem	3	136,326	45,442	35,09	0,028
Concentração*Razão Molar	1	132,082	132,082	102,00	0,010
Concentração*Temperatura	1	0,006	0,006	0,00	0,951
Razão Molar*Temperatura	1	4,239	4,239	3,27	0,212
Interações de 3ª Ordem	1	71,050	71,050	54,87	0,018
Concentração*Razão Molar*Temperatura	1	71,050	71,050	54,87	0,018
Curvatura	1	207,703	207,703	160,40	0,006
Erro Residual	2	2,590	1,295		
Erro Puro	2	2,590	1,295		
Total	10	721,474			

Concentração de catalisador (%m/m)

De acordo com a análise do delineamento experimental a concentração de catalisador (KOH) adequada a etapa de transesterificação alcalina com agitação mecânica é de 1,5%*m/m*. Comumente na literatura, para as reações de transesterificação alcalina utilizando metanol são empregadas concentrações de catalisador em torno de 0,5 a 1%*m/m* de catalisador (CHAROENCHAITRAKOOL; THIENMETHANGKOON, 2011; EI-MASHAD et al.,2008, NAIK et al., 2008, SHARMA; SINGH, 2010). Apesar disto, no presente trabalho com a utilização de 1,5%*m/m* de catalisador foram obtidos bons resultados.

Razão molar óleo:etanol

A razão molar, assim como na etapa de pré-tratamento, é um fator importante a ser avaliado na transesterificação alcalina. Neste estudo, a razão molar óleo:etanol que proporcionou uma maior conversão de ésteres

etílicos foi de 1:6. De acordo com a literatura razões superiores a estequiométrica são necessárias para aumentar as conversões e diminuir o tempo de reação e comumente a razão molar de 1:6 é utilizada apresentando bons resultados (ALPTEKIN; CANAKCI, 2010; MA; HANNA, 1999; PAIVA, 2010).

Temperatura

A temperatura nos níveis adotados no planejamento não foi influente na reação de transesterificação alcalina. Entretanto a temperatura na qual foram identificadas as maiores conversões e, portanto adequada para o processo foi de 45°C.

Os estudos referentes a transesterificação alcalina utilizando etanol apresentam uma variação de temperatura muito grande, compreendida entre 30°C até aproximadamente 70°C. A respeito do processo em questão, as condições apontadas pelo planejamento demonstram que o processo de conversão de ésteres etílicos ocorreu em condições brandas de temperatura e pressão o que acarreta em pequeno gasto de energia.

4.6 Etapa de transesterificação alcalina assistida por ondas ultrassônicas

Na Tabela 24 estão apresentados os valores das CEE na etapa de transesterificação alcalina assistida por banho ultrassônico e sonda ultrassônica. Os resultados, demonstrados na tabela, foram calculados utilizando o valor de conversão total subtraindo o valor de conversão obtido na etapa de pré-tratamento (19,90%).

Tabela 24 - Matriz de planejamento experimental 2² da etapa de transesterificação alcalina assistida pelas ondas ultrassônicas

Ensaio	(A)	(B)	%CEE	%CEE
	%m/m KOH	Óleo:etanol	Banho ultrassônico	Sonda ultrassônica
1	1,0	1:4	27,94	48,84
2	2,0	1:4	56,32	79,37
3	1,0	1:8	75,78	80,01
4	2,0	1:8	77,15	80,00
5	1,5	1:6	78,66	77,72
6	1,5	1:6	80,18	74,94
7	1,5	1:6	78,92	76,68
8	1,5	1:6	81,08	75,20

4.6.1 Transesterificação alcalina em banho ultrassônico

4.6.1.1 Análise de significância dos fatores independentes na conversão de ésteres etílicos

De acordo com a análise do Gráfico de Pareto (Figura 32) observa-se que os fatores concentração de catalisador (KOH) e razão molar óleo:etanol, bem como a interação entre eles foram significativas na transesterificação alcalina em banho ultrassônico.

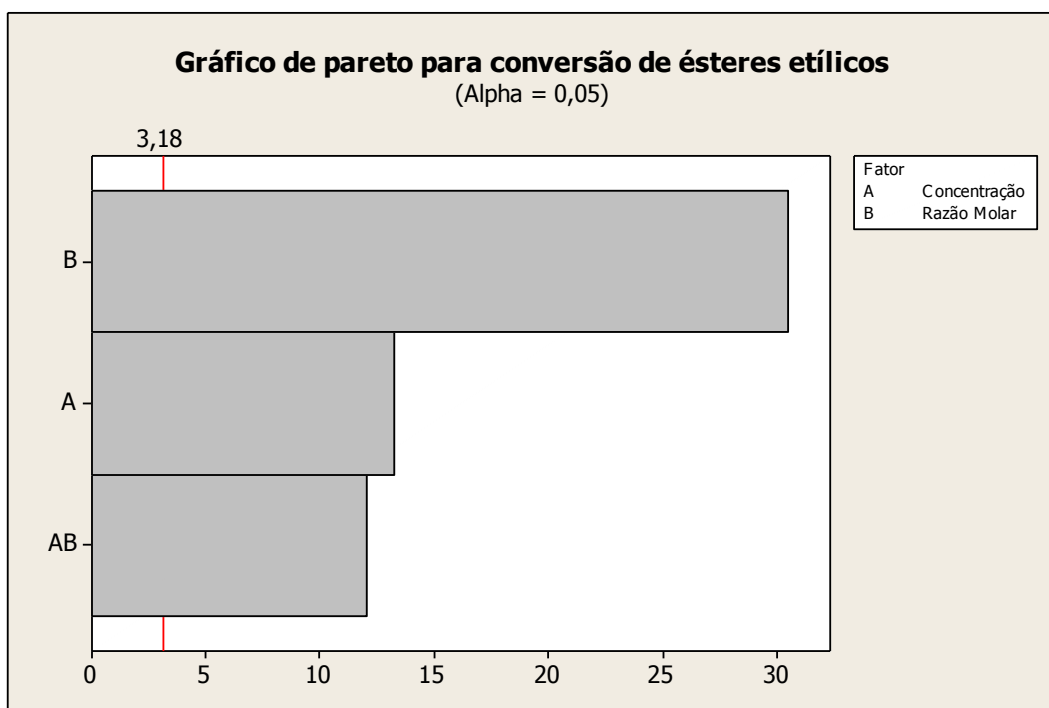


Figura 32 - Gráfico de Pareto para conversão de ésteres etílicos em banho ultrassônico

Com a análise conjunta das Figuras 33 (a) e (b) observa-se que os níveis dos fatores que maximizam a conversão de ésteres etílicos são concentração de catalisador 1,5%*m/m* e razão molar 1:6 que são as condições reacionais do ponto central.

Os níveis estimados para este planejamento foram idênticos aos encontrados para transesterificação alcalina com agitação mecânica. Entretanto, cabe ressaltar que os experimentos conduzidos em banho ultrassônico foram conduzidos em 20 min de reação, além disso, não houve controle de temperatura sendo que o único aquecimento foi ocasionado pela aplicação das ondas ultrassônicas no sistema.

Estes resultados indicam que apesar da reação em banho ultrassônico ter acelerado a reação, não influenciou nas interações entre os fatores estudados.

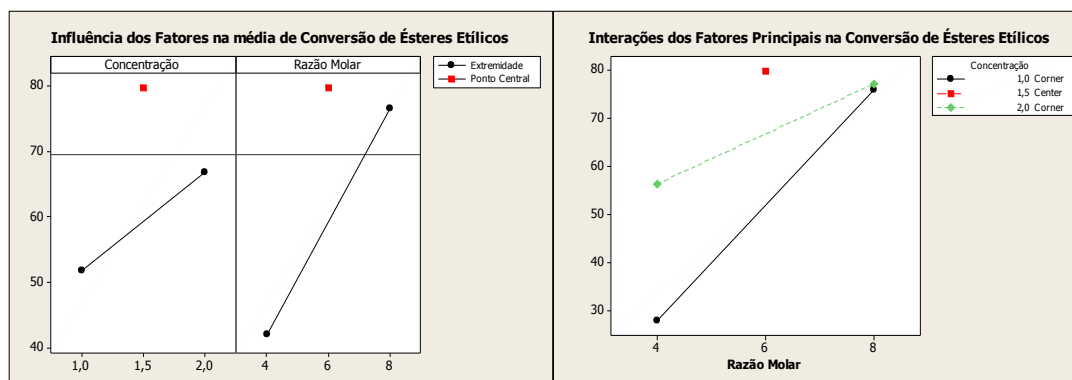


Figura 33 - (a) Gráfico da influência dos fatores na média de conversão de ésteres etílicos em banho ultrassônico; (b) Gráfico das interações dos fatores principais na conversão de ésteres etílicos em banho ultrassônico.

4.6.1.2 Análise da significância do modelo matemático para conversão de ésteres etílicos.

A Tabela 25 apresenta os efeitos de cada fator na conversão de ésteres etílicos, os coeficientes estimados, bem como o desvio padrão associados a cada um deles. De acordo com análise do p -valor constata-se que os coeficientes dos fatores e da interação entre eles, apresentam significância estatística e, portanto devem constar no modelo matemático.

O efeito do fator razão molar foi bem acentuado no processo de transesterificação em banho ultrassônico, sendo que a alteração deste fator do nível -1 (1:4) para o nível +1(1:8) proporcionou um aumento de 34,337% na conversão de ésteres etílicos.

Tabela 25 - Estimativa dos efeitos e coeficientes para a transesterificação alcalina em banho ultrassônico.

	Efeito	Coef	SE Coef	p-valor
Constante		59,297	0,5633	0,000
Concentração	14,868	7,434	0,5633	0,001
Razão Molar	34,337	17,168	0,5633	0,000
Concentração*Razão Molar	-13,504	-6,752	0,5633	0,001
Ct Pt		20,413	0,7966	0,000

O modelo matemático está apresentado na Equação 6 e apresentou um R^2 de 0.9963. O desvio padrão (s) determinado através das replicas realizadas no ponto central foi de 1,12652.

$$CEE=59,297+7,434(A)+17,168(B)-6,752(AB) \quad (6)$$

A análise de variância para modelo matemático está apresentada na Tabela 26 e de acordo com ela, o modelo matemático linear não apresenta falta de ajuste.

Tabela 26 - Análise de variância para conversão de ésteres etílicos em banho ultrassônico

	GL	SQ	MQ	F	p-valor
Efeitos Principais	2	1400,09	700,04	551,63	0,000
Concentração	1	221,07	221,07	174,20	0,001
Razão	1	1179,02	1179,02	929,05	0,000
Interações de 2ª Ordem	1	182,37	182,37	143,70	0,001
Concentração*Razão Molar	1	182,37	182,37	143,70	0,001
Curvatura	1	833,34	833,34	656,66	0,000
Erro Residual	3	3,81	1,27		
Erro Puro	3	3,81	1,27		
Total	7	2419,60			

4.6.2 Transesterificação alcalina em sonda ultrassônica

4.6.2.1 Análise de significância dos fatores independentes na conversão de ésteres etílicos

A análise do Gráfico de Pareto para conversão de ésteres etílicos em sonda ultrassônica (Figura 34) demonstrou similaridade com a observada em banho ultrassônico. Entretanto observa-se que a interação AB é muito mais intensa quando comparada a reação ocorrida em banho ultrassônico. Isto evidencia que a aplicação direta das ondas ultrassônicas potencializou as interações entre os fatores estudados.

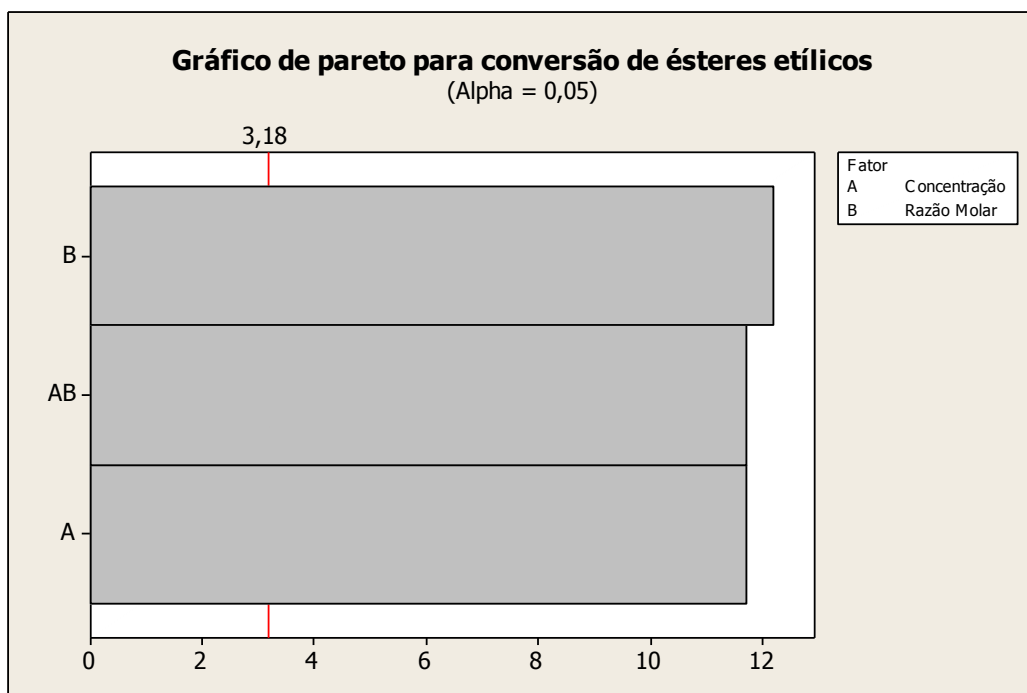


Figura 34 - Gráfico de Pareto para conversão de ésteres etílicos em sonda ultrassônica

Ao analisar a Figura 35 (a) e (b) conclui-se que, diferente da transesterificação alcalina em banho ultrassônico, o processo ocorrido em sonda ultrassônica apresenta como condição ótima a de 1% m/m de catalisador e razão molar de 1:8. Essa diferença pode ser explicada pela interação entre os fatores concentração de catalisador e razão molar que foi bem pronunciada nesta reação.

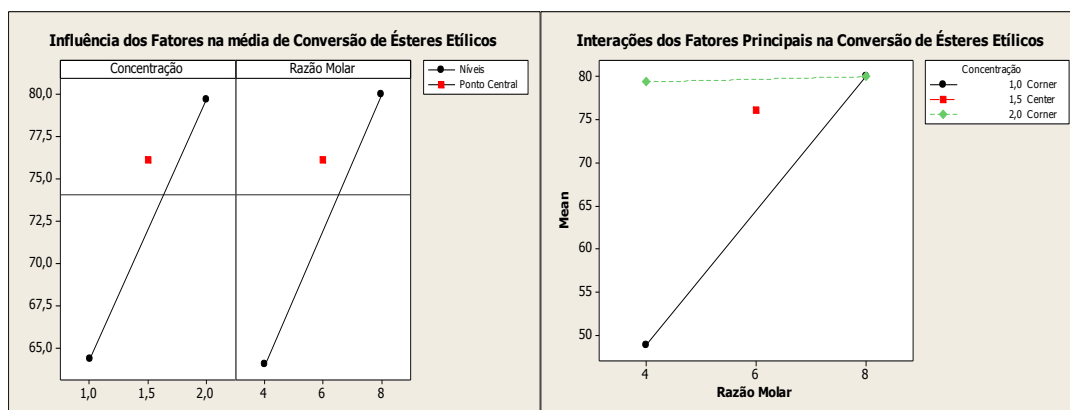


Figura 35 - (a) Gráfico da influência dos fatores na média de conversão de ésteres etílicos em sonda ultrassônica; (b) Gráfico das interações dos fatores principais na conversão de ésteres etílicos em sonda ultrassônica

4.6.2.2 Análise da significância do modelo matemático para conversão de ésteres etílicos.

A Tabela 27 apresenta os efeitos de cada fator na conversão de ésteres etílicos, os coeficientes estimados para cada fator bem com o desvio padrão associado a cada um deles. De acordo com análise do p -valor constata-se que os coeficientes dos fatores e da interação entre eles apresentam significância estatística e, portanto devem constar no modelo matemático.

Outra observação importante é com relação aos valores quantitativos dos efeitos. Diferente da transesterificação alcalina em banho ultrassônico, os efeitos da concentração e da razão molar apresentaram praticamente o mesmo valor numérico quando os níveis foram alterados.

Tabela 27 - Estimativa dos efeitos e coeficientes para a transesterificação alcalina em sonda ultrassônica

	Efeito	Coef	SE Coef	p-valor
Constante		72,056	0,6516	0,000
Concentração	15,256	7,628	0,6516	0,001
Razão Molar	15,896	7,948	0,6516	0,001
Concentração*Razão Molar	-15,272	-7,636	0,6516	0,001
Ct Pt		4,080	0,9216	0,021

O modelo matemático está apresentado na Equação 7 e apresentou um R^2 de 0.9843. O erro experimental determinado através do ponto central foi de 1,3033.

$$CEE=72,056+7,628(A)+7,948(B)-7,636(AB) \quad (7)$$

A análise de variância para modelo matemático está apresentada na Tabela 28 e de acordo com ela, o modelo matemático linear não apresenta falta de ajuste.

Tabela 28 - Análise de variância para conversão de ésteres etílicos em sonda ultrassônica

	GL	SQ	MQ	F	p-valor
Efeitos Principais	2	485,414	242,707	142,89	0,001
Concentração	1	232,739	232,739	137,02	0,001
Razão	1	252,676	252,676	148,76	0,001
Interações de 2ª Ordem	1	233,227	233,227	137,31	0,001
Concentração*Razão Molar	1	233,227	233,227	137,31	0,001
Curvatura	1	33,291	33,291	19,60	0,021
Erro Residual	3	5,096	1,699		
Erro Puro	3	5,096	1,699		
Total	7				

4.6.3 Otimização do tempo de reação para as reações assistidas por ultrassom

Depois de determinadas as melhores condições reacionais para transesterificação alcalina em banho e sonda ultrassônica foram realizados novos experimentos nos tempos de 5, 10, 15 e 20 min. Com estes experimentos foi possível verificar que, em ambos os processos, a reação de transesterificação foi concluída em 10 min de reação (Tabela 29).

Tabela 29 - Análise do tempo de conversão de ésteres etílicos em banho ultrassônico e sonda ultrassônica.

Tempo reacional (min)	Banho ultrassônico	Sonda Ultrassônica
5	79,85	83,94
10	99,61	101,05
15	99,98	99,74
20	98,92	99,91

4.7 Comparação entre os métodos de transesterificação alcalina

A principal diferença encontrada entre os métodos é a significativa redução no tempo reacional que deve ser atribuída a alta velocidade de transferência de fase entre o etanol e o óleo bem como a formação de microemulsão resultante do fenômeno de cavitação ultrassônica. Resultados similares são encontrados na literatura (PAIVA, 2010; TEIXEIRA et al., 2009)

Outra vantagem apresentada pelo método utilizando ultrassom foi a redução nas águas de lavagem. Enquanto na transesterificação alcalina com agitação mecânica foram necessárias em média 5 lavagens, na transesterificação alcalina utilizando ultrassom foram necessárias apenas 3. Desta maneira o processo de transesterificação alcalina assistida por ondas ultrassônicas reduz os custos na purificação do produto final e também a produção de resíduos e em consequência diminui o impacto ambiental.

Além de apresentar um tempo reacional relativamente curto e redução nas etapas de lavagem o método de transesterificação utilizando ultrassom apresentou também como vantagem a redução nos custos energéticos, uma vez que não foram necessários equipamentos para aquecimento do sistema.

4.8 Avaliação do rendimento global do processo em duas etapas

O rendimento global do processo foi calculado utilizando a melhor condição reacional na etapa de pré-tratamento bem como a melhor condição reacional obtida na etapa de transesterificação alcalina com agitação mecânica, em banho ultrassônico e sonda ultrassônica. Para os cálculos foram utilizados os dados obtidos através da análise cromatográfica do óleo de amêndoa (Tabela 14 pág 85).

4.8.1 Rendimento na etapa de pré-tratamento

Para a etapa de pré-tratamento inicialmente foi calculada a massa que era esperada no final da etapa de purificação ($m_{teórica}$). Este calculado foi realizado segundo a Equação 8.

$$m_{teórica} = m_{TG} + \frac{m_{AG}}{MM_{AG}} \times MM_{EEAM} \quad (8)$$

Em que:

m_{TG} é a massa dos triglicerídeos; m_{AG} é a massa dos ácidos graxos livres; MM_{AG} é a massa molecular média dos ácidos graxos do óleo de amêndoa

de macaúba; e MM_{EEAM} é a massa molecular média dos ésteres etílicos de amêndoa de macaúba.

Foram utilizados 50g de óleo de amêndoa de macaúba com 9,67%*m/m* de ácidos graxos livres. Portanto, a m_{TG} foi de 45,16 g e a m_{AG} foi de 4,84g. A MM_{EEAM} corresponde a 260,617 g/mol e a MM_{AG} corresponde a 232,617g/mol. Desta maneira a massa teórica esperada nesta etapa é de 50,58 g.

A massa recuperada ($m_{recuperada}$) após o processo de esterificação ácida foi de 43,16 g. Sendo o rendimento (η) expresso através da Equação 9, obtemos um valor de 85,33% na etapa de pré-tratamento.

$$\eta = \frac{m_{recuperada}}{m_{teórica}} \times 100 \quad (9)$$

4.8.2 Rendimento na etapa de transesterificação alcalina

Para o cálculo da massa teórica esperada após a etapa de transesterificação alcalina foi utilizada a Equação 10.

$$m_{teórica} = m_{EEAM} + \frac{m_{TG}}{MM_{TG}} \times 3 \times MM_{EEAM} \quad (10)$$

Em que:

m_{EEAM} é a massa dos ésteres etílicos de amêndoa de macaúba formados na etapa de pré-tratamento ; m_{TG} é a massa dos triglicerídeos; MM_{TG} é a massa molecular média dos triglicerídeos presentes no óleo de amêndoa de

macaúba; e MM_{EEAM} é a massa molecular média dos ésteres etílicos de amêndoa de macaúba.

Para a reação de transesterificação alcalina foi utilizado como matéria prima óleo de amêndoa de macaúba previamente submetido a etapa de esterificação em que o índice de acidez foi reduzido de 19,25 para 1,85 mgKOH/g. Portanto o meio reacional apresenta aproximadamente 8,74%*m/m* de ésteres etílicos.

Para a reação de transesterificação alcalina com agitação mecânica, para 50g de matéria prima temos 45,63 g de triglicerídeos (m_{TG}) e 4,37 g de ésteres etílicos (m_{EEAM}). A MM_{EEAM} corresponde a 260,617 g/mol e a MM_{TG} corresponde a 735,853 g/mol. Desta maneira a massa teórica esperada nesta etapa é de 52,85 g.

A massa recuperada ($m_{recuperada}$) após o processo de purificação da etapa de transesterificação alcalina foi de 48,30 g. Sendo o rendimento (η) expresso através da Equação 9, obtemos um valor de 91,39% .

Para a transesterificação alcalina sob influência da sonoquímica foram utilizados 20 g de óleo de amêndoa previamente esterificado. A massa recuperada após a etapa de purificação foi de 16,52 g para a reação em banho e 17,58 g para a reação em sonda ultrassônica. Desta maneira o rendimentos foram de 78% e 83% respectivamente.

4.9 Caracterização dos ésteres etílicos provenientes dos óleos de amêndoa de macaúba (EEAM)

Comparando-se os resultados obtidos na análise dos EEAM com as especificações da ANP observa-se que os parâmetros analisados estão dentro dos padrões estabelecidos pela agência (Tabela 30).

Os teores de glicerina livre indicam que o processo de purificação foi eficiente. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas relacionados com formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos (LOBO; FERREIRA, 2009).

A glicerina total é a soma da glicerina livre e da glicerina combinada. A glicerina combinada inclui mono-, di- e triglicerídeos provenientes de reações incompletas. Desta maneira, a análise deste fator fornece um indício da eficiência do processo de conversão. Neste trabalho, o teor encontrado de glicerina total foi inferior ao estabelecido pela norma indicando que o processo em duas etapas foi eficiente na conversão do óleo a biodiesel.

A massa específica foi obtida a 15 °C, mas a norma brasileira estabelece que esta medida seja realizada a 20 °C. Cabe ressaltar que a massa específica decresce com o aumento da temperatura e, portanto presume-se que mesmo com a variação de temperatura o valor esteja compreendido entre os limites estabelecidos pela ANP (Tabela 30).

Tabela 30 - Caracterização dos ésteres etílicos de amêndoa de macaúba (EEAM)

Parâmetro	Unidade	EEAM	ANP 7
Índice de Acidez	mgKOH/g	0,19	≤0,5
Glicerina total	%m/m	0,2430	≤0,25
Glicerina livre	%m/m	0,01	≤0,02
Viscosidade absoluta (40°C)	cP	3,14	--
Massa específica (15°C)	g/cm ³	0,87	0,85-0,90
Viscosidade cinemática(40°C)	cSt	3,61	3,0 – 6,0

5 CONCLUSÕES

Com a caracterização da matéria prima foi possível concluir que os óleos de amêndoa e polpa de macaúba a princípio podem ser uma alternativa promissora uma vez que apresentam um valor de índice de iodo inferior a 120 gI₂/g. Entretanto, não podem ser diretamente processados através de transesterificação alcalina, pois apresentam índice de acidez muito superior ao recomendado pela literatura. A partir desta informação o processo de obtenção de biodiesel foi realizado em duas etapas de catálise homogênea.

A catálise ácida (etapa de pré-tratamento) foi eficaz na redução de índice de acidez. Através do delineamento experimental foi possível perceber que os fatores que mais influenciam no processo são concentração de catalisador e razão molar. A temperatura na faixa em que foi estudada no processo não influenciou de maneira significativa a reação. De acordo com a análise estatística as condições experimentais que minimizaram o índice de acidez foram: concentrações de catalisador de 2%, razão molar de 1:9 e temperatura de 50 °C. O levantamento da curva cinética da etapa de pré-tratamento demonstrou que o tempo ideal para a diminuição do índice de acidez foi de 2h.

A aplicação das ondas ultrassônicas na etapa de pré-tratamento não foi eficiente na diminuição do índice de acidez.

Na etapa de transesterificação alcalina com agitação mecânica foram obtidas conversões em torno de 100%. Esta informação pode ser confirmada através da análise termogravimétrica dos ésteres etílicos após a purificação. De acordo com o delineamento as condições reacionais que maximizaram as conversões de ésteres etílicos foram: concentrações de catalisador (KOH) de 1,5%, razão molar de 1:6 e temperatura de 45 °C. O tempo reacional foi de 30 min.

A transesterificação alcalina com influência das ondas ultrassônicas apresentou como principal vantagem a redução do tempo reacional, sendo

que conversões em torno de 100% foram atingidas com apenas 10 min de reação. Outra vantagem apresentada pelo método foi a redução das águas de lavagem e do tempo de separação gravimétrica.

O processo de pré-tratamento apresentou um rendimento aproximado de 85,33%. A etapa de transesterificação alcalina com agitação mecânica apresentou um rendimento de 91,39%. Enquanto que a reação de transesterificação alcalina em banho e sonda ultrassônica apresentaram rendimentos de 78% e 83% respectivamente.

Estes estudos apontam que o processo em duas etapas é eficiente na conversão de matérias primas com elevado teor de ácidos graxos livres, podendo ser uma alternativa na redução do custo de produção de biodiesel. A tecnologia de ultrassom também pode representar uma redução de custo, uma vez que o tempo reacional requerido foi bem menor quando comparado ao processo de transesterificação tradicional.

As caracterizações dos ésteres etílicos demonstram que o produto atende especificações da ANP e, portanto, confirmam a macaúba como possível matéria prima para produção de biodiesel.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudo do óleo de polpa.
- Estudo do processo em duas etapas utilizando catalisadores heterogêneos e ultrassom;
- A realização de novos estudos utilizando outros tipos de transdutores ultrassônicos;
- Estudar a esterificação ácida utilizando ultrassom empregando um maior tempo reacional;
- Estudar o processo de hidroesterificação para o óleo de polpa de macaúba;

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2011**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 30/08/2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2010**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 30/08/2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim mensal de biodiesel, abril, 2012**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 15/05/2012

AGROPALMA. **História**. Disponível em: <http://www.agropalma.com.br>. Acesso em: 08/08/2012.

ANDO, T. et al. Sonochemical switching of reaction pathways in solid-liquid two phase reactions. **Chem. Soc. Commun.** v.7, p.439-440, 1984.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Optimization of pretreatment reaction for methyl ester production from chicken fat. **Fuel**, v.89, p.4035-4039, 2010.

ARANDA D. A. et al. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. **Catalyst Letter**, v.122, p.20-25, 2008.

ARAÚJO, G.S. **Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (Cocos nucifera)**. 105f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

AVZARADEL, A. C. **A contribuição da política estadual para viabilizar a participação da agricultura familiar no programa nacional de uso de biodiesel: O caso da Bahia**. 2008, 213f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação de engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

BADDAY, A. S. et al. Intensification of biodiesel production via ultrasonic – assisted process: A critical review on fundamentals and recent development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4574 – 4587, 2012.

BAIL, A. **Obtenção de Ésteres Metílicos de ácidos graxos a partir da transesterificação do óleo de soja**. 2008. 103f. Dissertação (Mestrado)- Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008

BARBER, B. P.; PUTTERMAN, S. J. Observation of synchronous picosend sonoluminescence. **Nature**, v.352, p.318-320, 1991.

BARTSCH, A.S. **O Mapa Estratégico da Indústria aplicado ao biodiesel no Brasil**. 2008. 294f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

BHERING, L. **Macaúba: Matéria - prima nativa com potencial para a produção de biodiesel**. Disponível em: <http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=21272&secao=Artigos%20Especiais>. Acesso em 07/12/2011.

BIODIESEL no Brasil, 2011. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com>. Acesso em: 30/06/2011.

BOOCOCK, D.G.B.; ZHOU, W., KONAR, S.K. Ethyl Esters from Single-Phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils. **Journal of American Oil Chemists Society**, v. 80, p.367,2003

BORA, P. S.; ROCHA, R. V. M. Macaúba palm: Fatty and amino acids composition of fruits. **Ciência. Tecnologia. De Alimentos**, v. 4, n.3, p. 158-162, 2004.

CANAKCI, M.;VAN GERPEN, J. Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids. **Transactions of the ASAE**, v.44, p.1429-1436, 2001

CARGNIN, et al. Potencial da macaubeira como fonte de matéria prima para produção de biodiesel. In: SIMPÓSIO NACIONAL CERRADO, 9,out. 2008, Brasília-DF

CESAR, E. Biodiesel no tanque. **Pesquisa Fapesp**, São Paulo, 94 ed., dez. 2003.

CHAROENCHAITRAKOOL, M.; THIENMETHANGKOON, J. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalysed process. **Fuel Processing Technology**, v.92, p. 112-118, 2011.

CHEW, T.L.; BHATIA, S. Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery. **Bioresource Technology**, v.99, p.7911, 2008.

CHOUDARY, B. M. Mg – Al – O – Bu – Hydrotalcit: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.159, p.411-416, 2000.

CLEMENT, C.R.; LERAS PÉREZ, E.; VAN LEEUWEN, J. O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. **Agro ciências**, Montevideu, p.67-71. 2005

COSTA, V. E. U.; AMORIM, H. L. N. O emprego de lipases como agentes de resolução cinética de enantiômeros em síntese orgânica: aspectos gerais sobre a influência do solvente. **Química Nova**, v.22, p.863-873,1999.

DA COSTA, A. C. A.; PEREIRA Jr, N.; ARANDA, D. A. G. The situation of biofuels in Brazil : New generation technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, p. 3041-3049, 2010.

DE CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C.; AGUIAR, C. L. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v.27, n.1, p.146-156, 2004.

DE FARIAS, L. A. **Hidrólise do óleo de amêndoa da macaúba com lipase extracelular de *Colletotrichum gloesporioides* produzida por fermentação em substrato líquido**. 2010. 147f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Faculdade de FARMÁCIA, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

DENG, X.; FANG, Z.; LIU, Y. Ultrasonics transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 2802- 2807, 2010.

EL-MASHAD, H.M.; ZHANG,R.; AVENA-BUSTILLOS, R. J. A two-step process for biodiesel production from salmon oil. **Biosystems Engineering**, v.99, p.220-227, 2008.

FARIAS, E.L.M. **Desenvolvimento e avaliação de microreatores: aplicação para produção de biodiesel**. 2010. 237f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

FORTES, I.C.P., BAUGHB, P.J., Pyrolysis–GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, p. 103–111, 2004..

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.92, p.405-416, 2001.

GAMBA, M. **Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico**. 2009. 135f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de pós-graduação em química, 2009.

GARCIA, C.M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006.136f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GHADGE, S.V; RAHEMAN,H. Biodiesel production from mahua (*Madhuca Indica*) oil having high free fatty acids. **Biomass and Bioenergy**, v.28, p.601-605, 2005.

GOMES, M. M. da R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo de peixe**. 2009. 93f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

GONÇALVES, J. A. **Esterificação de compostos modelos sobre ácido nióico para produção de Biodiesel**. 2007. 165f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

HAERTEL, P.L. **Desenvolvimento de um novo processo para a produção de biodiesel etílico de mamona**. 2009. 119f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, 2009.

HANH, H. D. et al. Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition. **Renewable Energy**, v.34, p.780-783, 2009.

HIANE, P. A. et al. Bocaiúva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd., pulp and kernel oils: characterization and fatty acid composition. **Braz. J. Food Technol.**, v. 8, p. 256-259, 2005.

HINES, W. W. et al. **Probabilidade e Estatística na Engenharia**, 4^oed. Rio de Janeiro: LTC editora, 2006.

HOEKMAN, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 143-169, 2012.

HOLANDA, A. Biodiesel e Inclusão Social. *Cadernos Altos Estudos*. Brasília, DF: Câmara dos Deputados – Coordenação de Publicações, v. 1, p. 200, 2004.

JAERGE, K. E.; EGGERT, T. Lipases for biotechnology. **Current Opinion in Biotechnology**, v.13, p.390-397, 2002.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. Editora Blücher. São Paulo: Blücher, 2006.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. 2008. 147f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

KUMAR, D.; KUMAR, G.; SINGH, P. C. P. Fast easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication, **Ultrasonics Sonochemistry**, v.17, p.555-559, 2010.

LAM, M. K. et al. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v.28, p.500-518, 2010.

LEÃO, L. S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido níobico** 2009. 97f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

LIMA, J. R. O. et al. Biodiesel de babaçu (orbignya sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v.30, p. 600-603, 2007.

LIMA, D.R. **Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação básica de óleo residual**. 2008. 185f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

LIMA, L. L. **Produção de biodiesel a partir da hidroesterificação dos óleos de mamona e soja**. 2007. 227f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

LIN, L. et al. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v.88, p. 1020 – 1031, 2011.

LISBOA, F. S. **Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m)etílica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel**. 2010. 96f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596 -1608, 2009.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999.

MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v.32, p.38-46, 2004.

MARCHETTI J.M. et al. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.11, p.1300-1311, 2007.

MARCINIUK, L.L. **Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais**. 2007. 105f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2007.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. **Applied Sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

MCCORMICK, R. L. et al. Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy – duty engine. **Environment Science Technology**, v. 35, p. 1742-1747, 2001.

MEHER L. C., SAGAR D. V., NAIK S. N. Technical aspects of biodiesel production by Transesterification - A review. **Renew. Sustainable. Energy. Review.**, v.10, p.248-268, 2006.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br>. Acesso em: 31/08/2011.

MORAES, D.C. **Síntese de biodiesel etílico de girassol utilizando transesterificação alcalina seguido da adição on pot de H₂SO₄**. 2010. 81f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE, 2010.

MOURA, E. F. **Embriogênese somática em Macaúba: indução, regeneração e caracterização anatômica**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, 2007.

MOTTA, P.E.F. et al. Ocorrência de macaúba em Minas Gerais: relação com atributos climáticos, pedológicos e vegetacionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, 2002.

PAIVA, E. J. M. **Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassons**. 2010. 177f. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

PEREIRA, F.A.R. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais**. 2010. 117f. Dissertação (Mestrado)- Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba João Pessoa, 2010.

PINTO, A. C. et al. Biodiesel: an overview. **J. Braz. Chem. Soc**, v.16, p.1313-1330, 2005.

PISSARELLO, M.L. et al. Esterification with etanol to produce biodiesel from high acidity raw materials. Kinetic studies and analysis of secondary reactions. **Fuel Processing Technology**, v.91, p.1005-1014, 2010.

PORTELA, H.E. **Avaliação técnico-econômica de um empreendimento produtivo de biodiesel**. 2007. 208f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica de Salvador, Universidade Federal da Bahia, 2007.

RAMADHAS, A. S. et al. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v.84, p. 335-340, 2005.

RAMU, S. et al. Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity. **Applied Catalysis A. General**, v.276, p. 163-168, 2004.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Um Projeto de Sustentabilidade Econômica e Sócio, Ambiental para o Brasil. Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v.31, p.28-37, 2003.

REIS, M.C. **Avaliação de catalisadores ácidos para produção de biodiesel**. 2008. 139f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

RODRIGUÊS, H. S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana Macaúba – *Acrocomia aculeata***. 2007. 236f. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2007.

DA RÓS, P. C. M. **Etanolise de óleos vegetais por catálise enzimática acelerada por irradiação de micro-ondas**. 2009. 125f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, 2009.

RURAL SEMENTES. **Macaúba**. Disponível em:
<http://www.ruralsementes.com.br/default.asp?tipo=1&secao=macauba.asp>
Acesso em: 04/12/2012

SANTOS, K. T.; DRUMMOND, A. A.; AREDES, M.; CARNEIRO, A. C. O. ; COIMBRA, J. S. R. **Estudo da transesterificação do óleo bruto da polpa de macaúba usando etanol e metanol**. In: 5 CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 5. , 2008, Lavras. **Anais** do 5 Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, p.1-6, 2008.

SANTOS, R. T. P. **Planejamento Experimental Aplicado a Reações de Catálise Homogênea Básica para Produção de Biodiesel, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos**. Tese (Doutorado) – Escola de química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

SCARIOT, A.; LLEARAS, E.; HAY, J.D. Flowering and fruiting phenologies of the palm *Acromia aculeata*: patterns and consequence. **Biotropica, Washington**, v. 27, p.168 -173, 1995.

SCHUCHARDT, U. et al. Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes. **J. Mol. Catal.**, v.109, n.37, 1996.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, v.66, p.1372-1378, 1987.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. An ideal feedstock, kusum (*Schleichera triguga*) for preparation of biodiesel: Optimization of parameters. **Fuel**, v.89, p.1470-1474, 2010.

SILVA, C.L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. 78f Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

SILVA, I. **Uso de processos combinados para o aumento do rendimento da extração e da qualidade do óleo de macaúba**. 2009. 99f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, I.C.C.; PONTES, F.S; COURI, S.; ARAUJO, M.M.; FREITAS, S.P. **Extração combinada do óleo de macaúba: tecnologia enzimática e prensagem hidráulica**. In: 5º Congresso Nacional de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Lavras, UFLA-MG, v. 1. p. 1-10, 2008.

SONNTAG, N. O. V. **Reactions of fats and fatty acids. Bailey's industrial oil and fat products**. 4ed., New York: John Wiley, 1979.

SOUZA, C.F.T.; FAVARO, S.P.; ROSCOE, R.; et al. **Caracterização físico-química do óleo da polpa de macaúba obtido de frutos secos a diferentes tempos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4., e SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1., João Pessoa, PB – 2010.

SOUZA, L.T.A. **Síntese enzimática do biodiesel de *Jatropha curcas* pela rota etílica**. 2010. 117f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

SRIVASTAVA, A; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels, **Renew. Sustainable Energy Review.**, v.4, p.111-33, 2000.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; MAEDA, Y. Ultrasonic versus silent methylation of vegetable oils. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.13, p.401–407, 2006.

SUAREZ, P. A. Z. O biodiesel e a política de C&T Brasileira. **Química Nova**, v. 29, p. 1157, 2006.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v.32, p. 768-775, 2009.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, p. 2068-2071, 2007.

TEIXEIRA, L. S. G. et al. Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1164-1166, 2009.

TREMILIOSI, G. C. **Estudo comparativo de catalisadores ácidos para a produção de biodiesel**. 2009. 93f. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009.

VELJKOVIC et al. Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. **Fuel**, v.85, p.2671-2675, 2006

VILLELA, A. A. **O Dendê como Alternativa Energética Sustentável em Áreas Degradadas na Amazônia**. Dissertação mestrado– UFRJ/ COPPE/ Programa de Planejamento Energético, 2009.

VIEIRA, A.P. et al. Biodiesel production via esterification reactions catalyzed by lipase. **Latin American Applied Research**, v.36, p.283-288, 2006.

VÖLZ, M. D. A. **Biodiesel a partir de óleos de alta acidez: Desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo**. 2009. 91f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande (FURG), 2009.

WANG Y.; LIU, P.; ZHANG Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, v.48, p.184-188, 2007

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

ZHANG J.;JIANG L. Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v.99, p.8995-8998, 2008.