



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**"PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEIS OBTIDOS
A PARTIR DA OLEAGINOSA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*)"**

PATRICIA GONTIJO DE MELO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero

Co-orientador: Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones

Uberlândia - MG

2012



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO** junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 137/COPGQ.

DATA: 16/02/2012

DISCENTE: Patrícia Gontijo de Melo

MATRÍCULA: 11012QMI010

TÍTULO DO TRABALHO: Produção e caracterização dos estéres alquílicos obtidos a partir da oleaginosa Macaúba (*Acrocomia aculeata*)

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Química de Produtos Naturais

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Rede Mineira de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico na Produção do Biodiesel, da matéria-prima ao sub-produto: produção de biodiesel etílico e metílico a partir de oleaginosas produzidas no estado de Minas Gerais.

Às nove horas do dia dezesseis de fevereiro do ano dois mil e doze, no Auditório B do Bloco 50, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro, da Universidade Federal do Espírito Santo, de Vitória/ES; Waldomiro Borges Neto, do IQUFU e Reinaldo Ruggiero, professor orientador e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa apresentou o candidato e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o presidente da mesa concedeu a palavra à candidata para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o apresentador. A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o candidato. Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será "PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS BIODIESELIS OBTIDOS A PARTIR DA OLEAGINOSA MACAÚBA (ACROCOMIA ACULEATA)"

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU, em especial do artigo 55 da resolução 12/2008 do Conselho de Pós-graduação e Pesquisa da Universidade Federal de Uberlândia. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 11 horas e 30 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Eustáquio V. R. de Castro - UFES

Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto – IQUFU

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero – IQUFU

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Édna e Antônio, pelo amor, carinho e proteção. Aos meus irmãos, Nilo Sérgio e Guilherme, pelo amor e amizade eterna. E ao Antônio Tavares pelo companheirismo e dedicação.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo milagre da vida e saúde.

À minha eterna amiga, companheira e esplêndida mãe. Ao meu pai pelo pilar e princípios, aos meus irmãs pela força. Ao Antônio Tavares pelas palavras de perseverança. E ao meu sobrinho Guilherme Antônio pelo sorriso fácil e brincadeiras.

Aos meus avós pela proteção eterna.

Ao Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones pela confiança, amizade e todo estímulo para sempre seguir em frente. A você Manuel ofereço minha eterna gratidão.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero pela confiança e orientação.

Ao Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto por confiar e me orientar em parte deste trabalho.

Ao meu namorado, Luciano pelo carinho, a dedicação e a paciência.

Aos meus amigos Marcela, Eduardo, Leandro, Sabrina, Paolla pelos momentos de alegria e descontração.

Aos funcionários, colegas e amigos do Instituto de Química da UFU e a todas as pessoas que, de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho e para esta etapa de minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

"Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.

Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota."

Madre Teresa de Calcuta

Resumo

A oleaginosa Macaúba (*Acrocomia aculeata*) vem se destacando como matéria prima para produção de biodiesel por produzir um óleo não comestível e assim não compromete a dieta humana. O fruto de Macaúba é constituído por duas fontes de óleo: o mesocarpo/polpa e amêndoas, que possuem alto teor de óleo, que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel.

Neste trabalho, fez-se previamente a análise das características físico químicas da matéria prima bruta, e a partir daí, escolheu-se o caminho catalítico a ser realizado. Para a reação de transesterificação utilizou-se os álcoois metanol e etanol, na presença de catalisadores ácidos (ácido clorídrico e sulfúrico) e básico (hidróxido de potássio). Ao comparar as características físico químicas dos óleos de Macaúba, observou-se que o óleo da amêndoas possui características que demonstram menor estado de degradação quando comparado ao óleo de mesocarpo, o mesmo fato foi evidenciado quando se comparou os respectivos biodiesels. Tais fatos podem ser atribuídos a presença do endocarpo lenhoso que envolve a amêndoas protegendo dos efeitos dos processos de degradação. As melhores características do óleo de amêndoas também são refletidas no seu custo de mercado que é três vezes maior que do mesocarpo.

Visando o aproveitamento da matéria prima de menor valor, analisou-se as condições reacionais para se obter o rendimento máximo de biodiesel a partir do óleo de mesocarpo da Macaúba, avaliando a rota metílica com catálise ácida, devido aos altos teores de ácidos graxos livres contidos neste óleo. As variáveis: a razão mássica metanol:óleo, temperatura, tipo de catalisador ácido (HCl e H_2SO_4) e tempo de reação foram otimizadas usando planejamento fatorial e superfície de resposta. O rendimento máximo foi próximo a 98,0%, obtido com 1% (m/m) do catalisador H_2SO_4 concentrado, na temperatura próxima a 74,0 °C e razão mássica metanol:óleo igual a 7,6:1.

Palavras-chaves: Biodiesel, Macaúba, catálise ácida, catálise básica e otimização.

Abstract

The oleaginosa Macauba (*Acrocomia aculeata*) stands out as a feedstock for biodiesel production because it is a non-edible oil and so does not compromise the oils that are used in human food. The fruit of Macauba consists of two oil sources : the mesocarp / flesh and almonds, two sources that have high oil content, which can be used to produce biodiesel.

In this work, it was previously to analyze the physical chemical properties of raw crude, and from there, was made choice of a catalyst to be performed. For the transesterification reaction was used alcohols: methanol and ethanol in the presence of catalysts: acid and basic. When comparing the chemical and physical characteristics of the oils Macauba, it was observed that the oil of almonds has better features than the mesocarp oil, the same was evident when comparing their biodieses. These facts can be attributed to the presence of ligneous endocarp that surrounds the kernel performs the function of protection against degradation processes. The best features of almond oil are also reflected in its cost of buying which is three times larger than the mesocarp oil.

In order to take advantage of the raw material of lesser value, we analyzed the reaction conditions to obtain the maximum yield of biodiesel from oil Macauba the mesocarp, the route was evaluated with methyl acid catalysts due to high levels of free fatty acids oil contained in the mesocarp. The variables studied were: the mass ratio of methanol: oil, temperature, type of acid catalyst (HCl and H_2SO_4) and reaction time. The maximum yield was close to 98.0%, obtained with 1% H_2SO_4 catalyst at a temperature of around 74.0 °C and mass ratio methanol: oil equal to 7,6:1.

Keywords: Biodiesel, Macaúba, acid catalysis, base catalysis and optimization.

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1. Combustíveis renováveis.....	3
1.2. Matérias-primas para a produção de biodiesel.....	5
1.2.1. Oleaginosas.....	5
1.2.2. Álcoois.....	7
1.3. Potencialidades e composição química da Macaúba.....	8
1.4. Influência da estrutura dos ácidos graxos na qualidade do combustível.....	15
1.5. Processo de transesterificação de óleos.....	17
1.5.1. Processo de transesterificação via catálise ácida.....	18
1.5.2. Processo de transesterificação via catálise básica.....	20
1.5.3. Catálise dupla.....	23
1.6. Qualidade do Biodiesel e Especificações Técnicas.....	25
1.7. Propriedades físico-químicas avaliadas no biodiesel produzido e seus efeitos	25
1.7.1. Viscosidade cinemática.....	25
1.7.2. Teor de umidade e sedimentos.....	25
1.7.3. Resíduo de carbono.....	26
1.7.4. Índice de acidez.....	26
1.7.5. Glicerol total livre e ligados (mono, di e triglicerídeos).....	26
1.7.6. Estabilidade à oxidação.....	26
1.7.7. Índice de peróxido.....	27
1.7.8. Teor de ésteres alquílicos.....	27
1.8. Análise Térmica.....	27
1.8.1. Análise Termogravimétrica (TGA).....	28
1.8.2. Análise Térmica Diferencial (DTA).....	28
1.9. Otimização Multivariada.....	28
1.9.1. Planejamento fatorial.....	29
1.9.2. Planejamento fatorial fracionário.....	29
1.9.3. Metodologia de superfície de resposta.....	30
2. Objetivos.....	31
2.1. Objetivos gerais.....	31
2.2. Objetivos específicos.....	31

3. Metodologias.....	33
3.1. Obtenção do óleo de Macaúba:.....	33
3.2. Obtenção do biodiesel de Macaúba.....	37
3.2.1. Catálise básica:.....	37
3.2.2. Catálise ácida:.....	38
3.2.3. Catálise dupla:.....	39
3.3. Caracterização de biodiesel metílico e etílico de Macaúba.....	40
3.4. Determinação do índice de acidez:	41
3.5. Determinação da viscosidade:.....	41
3.6. Determinação do índice de saponificação:.....	43
3.7. Determinação da densidade.....	43
3.8. Determinação da estabilidade à oxidação.....	44
3.9. Determinação do teor de água.....	45
3.10. Determinação do índice de peróxido.....	46
3.11. Determinação do resíduo de carbono.....	47
3.12. Determinação do glicerol livre.....	47
3.13. Cromatografia de camada delgada.....	47
3.14. Estudo da secagem do óleo de Macaúba.....	49
3.15. Análise Térmica.....	50
4. Resultados	51
4.1. Caracterização dos óleos da Macaúba: amêndoа e mesocarpo	51
4.2. Análise da Cromatografia de Camada Delgada	54
4.3. Caracterização dos biodieseis metílico e etílico obtidos a partir da amêndoа da Macaúba..	55
4.4. Caracterização dos biodieseis metílico e etílico obtidos a partir do mesocarpo da Macaúba	56
4.5. Análise da caracterização fisico-química dos biodieseis da amêndoа e mesocarpo da Macaúba.....	57
4.6. Estudo secagem do óleo	61
4.7. Análise térmica.....	63
4.8. Estudo da otimização da transesterificação ácida via rota metílica.....	67
5. Conclusões.....	73
6. Trabalhos futuros.....	76
7. Referências Bibliográficas.....	77

Índice de Figuras

Figura 1.1: Demanda energética mundial.....	2
Figura 1.2: Evolução dos Biocombustíveis no Brasil[9].....	4
Figura 1.3: Produção mundial de Biodiesel em 2010.....	5
Figura 1.4: Palmeira da Macaúba.....	9
Figura 1.5: Fluxograma do processo de biorefinaria para a produção de biocombustíveis. Adaptado de [61].....	10
Figura 1.6: Esquema do aproveitamento dos componentes do fruto de Macaúba após processamento.....	12
Figura 1.7: Mapa de regiões que possuem maior ocorrência de Macaúba no Brasil.....	13
Figura 1.8: Composição química aproximada em ácidos graxos nos óleos de mesocarpo e amêndoas de Macaúba.....	16
Figura 1.9: Transesterificação de triglicerídeos com álcool.....	17
Figura 1.10: Mecanismo de transesterificação via catálise ácida.....	19
Figura 1.11. Mecanismos da reação de transesterificação por catálise alcalina.....	21
Figura 1.12: Mecanismos de saponificação de triglicerídeos.....	22
Figura 1.13: Hidrólise de triglicerídeos e de diglycerídeos e a consequente formação de ácidos graxos livres.	22
Figura 3.1: Fluxograma das etapas de obtenção dos óleos do mesocarpo e amêndoas, através da prensa mecânica.....	35
Figura 3.2: Perspectivas da segmentação do fruto da "Macaúba. Fonte: Apresentação multimídia: Potencial Macaúba Biocombustíveis Sergio Motoike, Universidade Federal Viçosa.....	35
Figura 3.3: Maquinário utilizado no processo de extração do óleo: (a) Descascador; (b) Quebrador do tegumento; (c) Despolpador e (d) Filtro prensa.....	36
Figura 3.4: Fluxograma do processo de transesterificação via catálise básica.....	38
Figura 3.5: Fluxograma das rotas reacionais adotadas para a transesterificação dos óleos da Macaúba.....	39
Figura 3.6: Esquema do sistema de determinação de viscosidade cinemática a 40 oC.....	42
Figura 3.7 Esquema da análise de viscosidade em viscosímetro de Ostwald.....	42
Figura 3.8: Esquema do processo Racimat 873 - Metrohm.....	45
Figura 3.9: (1) Aplicação da amostra na cromatoplaca (2) Eluição de uma placa cromatográfica;(3)	

Revelação de uma placa cromatográfica em cuba de iodo.....	48
Figura 3.10: Amostra um cromatograma obtido por CCD** no qual se pode observar e OM (óleo Macaúba) e BM (biodiesel Macaúba).....	49
Figura 4.1: Cromatograma das amostras de OAM (óleo amêndoа Macaúba), BMA (biodiesel metílico amêndoа) e BEA (biodiesel etílico amêndoа).....	54
Figura 4.2 : Cromatograma das amostras de OMM (Óleo mesocarpo Macaúba), BMA (biodiesel metílico mesocarpo) e BEM (biodiesel etílico mesocarpo).....	54
Figura 4.3: Gráfico demonstrativo da eficiência da secagem e custo relativo de cada material secante.....	62
Figura 4.4:Curvas de TGA/DTA óleo amêndoа Macaúba.....	64
Figura 4.5: Curvas de TGA/DTA óleo mesocarpo Macaúba.....	64
Figura 4.6:Curvas de TGA/DTA biodiesel metílico amêndoа Macaúba.....	65
Figura 4.7: Curvas de TGA/DTA biodiesel etílico amêndoа Macaúba.....	65
Figura 4.8: Curvas de TGA/DTA biodiesel metílico mesocarpo Macaúba.....	66
Figura 4.9: Curvas de TGA/DTA biodiesel etílico mesocarpo Macaúba.....	67
Figura 4.10: Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial fracionado (24-1) que avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de mesocarpo da Macaúba.....	68
Figura 4.11: Superfície de resposta gerada pelo planejamento composto central para otimização das variáveis temperaturas e razão mássica na análise da reação de transesterificação ácida via rota metílica do óleo mesocarpo da Macaúba.....	71
Figura 4.12: Gráfico de contorno para a razão mássica metanol:óleo vs a temperatura.....	72

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Produtividade média do óleo por hectare de algumas oleaginosas.....	6
Tabela 1.2: Indicadores de comparação entre o metanol e o etanol na transesterificação dos óleos... 8	
Tabela 1.3: Avaliação geral do teor de óleo do fruto Macaúba.....	10
Tabela 1.4: Composição, densidade e teor de óleo do coco da Macaúba	11
Tabela 1.5: Catálises utilizadas na produção de biodiesel e suas respectivas vantagens e desvantagens [41] [37].....	24
Tabela 3.1: Normas analíticas utilizadas na determinação dos parâmetros físico-químicos dos óleos e biodiesel.....	40
Tabela 4.1: Parâmetros físico-químicos do óleo amêndoа Macaúba (OAM), óleo de mesocarpo Macaúba (OMM).....	52
Tabela 4.2: Parâmetros físico-químicos do biodiesel metílico Amêndoа (BMA), biodiesel etílico Amêndoа (BEA), obtidos via catálise básica.....	56
Tabela 4.3: Parâmetros físico-químicos do biodiesel metílico mesocarpo (BMM), biodiesel etílico mesocarpo(BEM), obtidos via catálise dupla.....	57
Tabela 4.4: Resultados obtidos após a secagem do óleo in natura do mesocarpo de Macaúba.	61
Tabela 4.5: Matriz do planejamento fatorial e os rendimentos obtidos das variáveis para análise da catálise ácida de transesterificação do óleo de mesocarpo da Macaúba.....	68
Tabela 4.6: Matriz do planejamento composto central para a produção de biodiesel a partir do óleo de mesocarpo Macaúba.....	70
Tabela 4.7: Condições otimizadas para a reação de transesterificação ácida via rota metílica do óleo mesocarpo de Macaúba.....	72

Lista de Abreviaturas

ANP: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM: American Society for Testing and Materials

AOCS: American Oil Chemists Society

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ISO: International Organization for Standardization

TGA: Análise Termogravimétrica

DTA: Análise Térmica Diferencial

CCD*: Planejamento Composto Central

CCD**: Cromatografia de Camada Delgada

LABIQ-UFU: Laboratório de Biocombustíveis da Universidade Federal de Uberlândia

OM: Óleo de Macaúba

BM: Biodiesel de Macaúba

OAM: Óleo da Amêndoа de Macaúba

OMM: Óleo do Mesocarpo de Macaúba

BMA: Biodiesel Metílico da Amêndoа

BEA: Biodiesel Etílico da Amêndoа

BMM: Biodiesel Metílico do Mesocarpo

BEM: Biodiesel Etílico do Mesocarpo

1. Introdução

A crescente modernização do mundo e sua rápida industrialização exigiu o aumento da demanda por energia. Este desenvolvimento econômico conduziu a uma busca de combustíveis, sendo a maior parte, derivada de fontes fósseis como petróleo, carvão e gás natural. Porém, a reserva limitada de combustível fóssil chamou a atenção de muitos investigadores para procurar combustíveis alternativos que pudessem ser produzidos a partir de fontes de biomassa[1]. A Figura 1.1 , ilustra a demanda energética mundial até o ano de 2015 e a necessidade de se implantar novas fontes energéticas junto a matriz principal [2] .

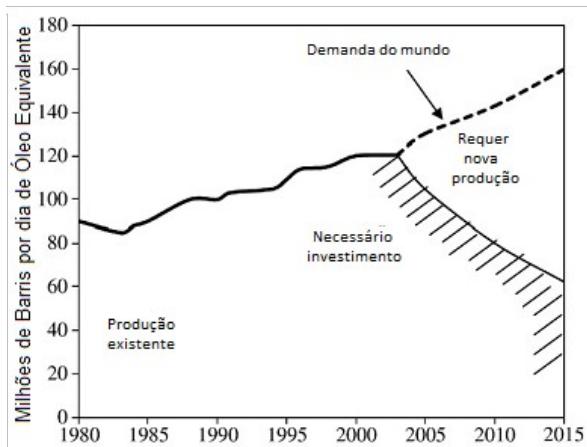


Figura 1.1: Demanda energética mundial

Os combustíveis fósseis são grandes poluidores do ambiente, tanto pelo descarte de resíduos quanto pelos derramamentos que eventualmente ocorrem no solo e na água. Além disso, o consumo excede a produção, esse consumo excessivo vem causando guerras entre países, o que já gerou a chamada “crise do petróleo”[3].

Diante dessa situação, alguns países buscam matrizes alternativas de combustíveis, como o Brasil na década de 70 que lançou o programa Proálcool, que visava diminuir o consumo da gasolina desenvolvendo carros movidos a etanol. Em abril de 2008, o etanol se tornou o segundo maior consumo de combustível líquido utilizado para transporte no Brasil, após o diesel. Esta conquista demonstra bem as tendências atuais em consumo de combustível no Brasil e reflete a importância crescente das etanol na mistura de combustível disponível [4].

Contudo, o programa apresentou algumas desvantagens consideráveis como a dependência exclusiva da cana de açúcar e a inexistência de mercado externo, que foram as principais limitações do uso do etanol, pois impediam que o governo regulasse o preço do combustível[5] .

Como a maioria dos cenários traçados prevê a continuidade do aumento do preço e do consumo internacional do petróleo, é consolidada a necessidade de combustíveis alternativos que reduzam o consumo do petróleo e consequentemente a emissão de gases poluentes. Muitos países vêm investindo em estudos e até programas para a utilização desses métodos alternativos na produção de biocombustíveis [6].

Biocombustível é todo combustível produzido de fontes renováveis da biomassa. Esta compreende massas orgânicas de origem biológica ou de materiais não-fósseis, utilizáveis como combustível para produção de calor ou geração de energia elétrica. Inclui: carvão, resíduos sólidos da destilação destrutiva e pirólise da madeira e outros materiais vegetais, madeira, resíduos de madeira e outros detritos sólidos [7].

1.1. Combustíveis renováveis

As fontes renováveis são virtualmente inesgotáveis, desde que sejam respeitadas as suas limitações de extração, utilização e reposição em termos de quantidades disponíveis em cada tempo. Uma das grandes vantagens da utilização de fontes de energia renováveis está nos benefícios ambientais em relação ao petrodiesel, assim como baixos níveis de emissão de monóxido de carbono e material particulado durante a combustão, a não liberação de compostos de enxofre na atmosfera, melhores propriedades combustíveis como o número de cetano e menores emissões dos principais gases do efeito estufa, sendo o gás carbônico produzido na sua combustão é quase que totalmente fixado durante o cultivo das oleaginosas [8].

O biodiesel é uma alternativa que substituirá o combustível fóssil que satisfaça o transporte do mundo necessidade e, ao mesmo tempo trazer benefícios ao meio ambiente. Desde que os países desenvolvidos começaram a perceber o esgotamento dos combustíveis fósseis, estimado a esgotar em 50 anos, a corrida para o desenvolvimento sustentável produção de biodiesel começou. As vantagens que são dada pelo biodiesel além da produção sustentável, que reduzem as emissões de carbono em maior medida, acrescenta mais oportunidades de emprego referentes à economia e meio ambiente, reduz a necessidade de importação de combustíveis fósseis, aumenta o fornecimento de óleo vegetal que, em retorno reduz seus custos. O Biodiesel já é um dos mais ecológicos combustíveis disponíveis, e como as indústrias estão crescendo com maior extensão, biodiesel continuam a desempenhar papel importante na contaminação do ambiente[9]. A Figura 1.2 mostra a evolução dos Biocombustíveis no Brasil.

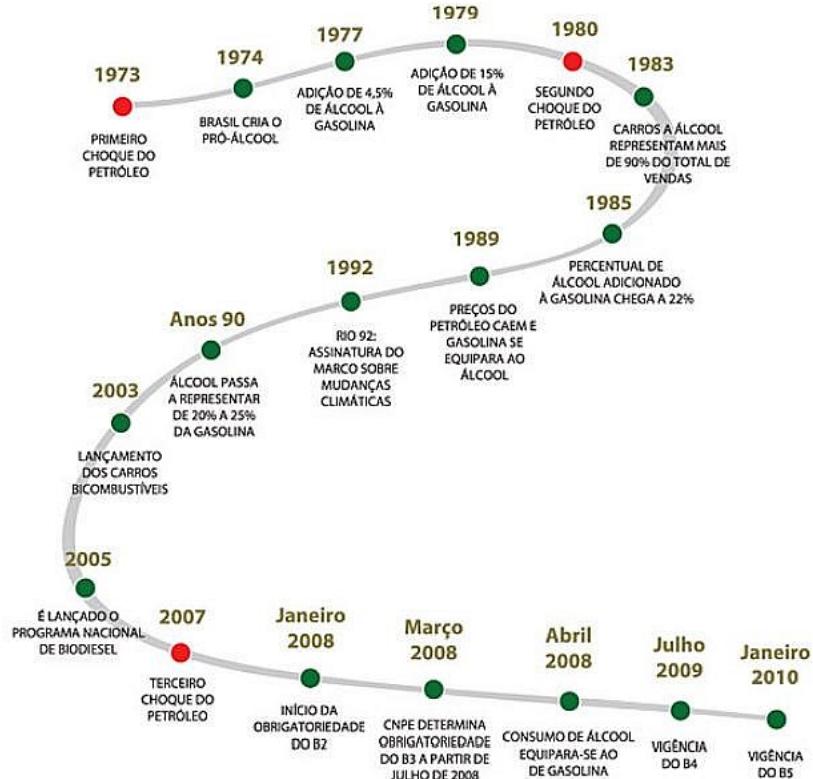


Figura 1.2: Evolução dos Biocombustíveis no Brasil[9]

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira, em 13 de janeiro 2005, com a Lei nº 11.097, aprovada pelo Congresso Nacional. O biodiesel puro é denominado de B100, enquanto que suas misturas com o diesel de petróleo são genericamente denominadas de BX, onde X é a porcentagem v/v de biodiesel no diesel e no ano de 2010 foi implantado o B5 equivalente a 5% de biodiesel e 95% de óleo diesel. Essas misturas estão aprovadas para uso em todo território brasileiro e devem ser produzidas segundo as especificações técnicas definidas pela ANP. A mistura serve para gerar economia, reduzindo as importações do diesel de petróleo, além de contribuir para preservar o meio ambiente, uma vez que o biodiesel, por ser isento de enxofre, não tem emissão de SOx na sua queima, e promove a inclusão social de milhares de pessoas.[9]. De acordo com a Figura 1.3, o Brasil foi o segundo maior produtor de biodiesel do mundo em 2010, com produção de 2,4 bilhões de litros [10].

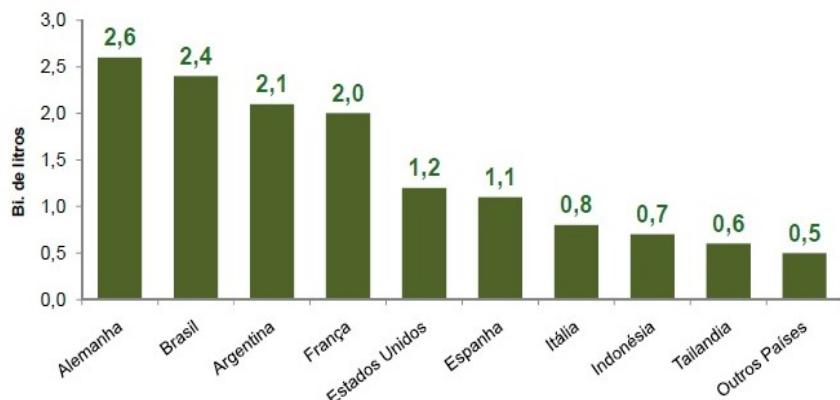


Figura 1.3: Produção mundial de Biodiesel em 2010

No Brasil existe matéria prima renovável em abundância para fabricar o biocombustível como cana de açúcar, gordura de origem animal ou vegetal, entre outros. [11]

1.2. Matérias-primas para a produção de biodiesel

1.2.1. Oleaginosas

A matéria prima é um dos principais pontos para produção de biodiesel e se deve levar em conta: (a) o valor comercial relativo ao alto valor agregado de alguns tipos de óleo, podendo impactar nos preços finais do biodiesel; (b) o percentual de óleo no grão e a produção de grãos por área; (c) a maximização do balanço energético entre a energia consumida no processo de produção e a energia disponibilizada pelo combustível produzido; (d) a vocação agrícola de cada região, identificando a maior disponibilidade e menor custo de matéria prima dentro da ampla diversidade de oleaginosas, que permite flexibilidade de produção; (e) a manutenção da produção de alimentos, priorizando a produção do biodiesel a partir das matérias-primas não alimentares; (f) o baixo custo de produção e alta escala que pode levar a priorizar óleos ou gorduras residuais em relação a óleos refinados ou reciclados [12].

O Brasil possui características edafoclimáticas (relação entre planta, solo e clima para plantio) que possibilitam a plantação de diversas culturas, fato que permite que seja mais bem aproveitada a característica de cada região.

Para se definir qual a matéria prima oleaginosa ideal, podemos analisar as produtividades médias na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Produtividade média do óleo por hectare de algumas oleaginosas.

Oleaginosa	Rendimento Agrícola
	(Litros de óleo/ha)
Amendoim	800 a 1.200
Mamona	400 a 1.000
Girassol	800 a 1.500
Soja	400 a 650
Algodão	250 a 500
Dênde	5.500 a 8.000
Babaçu	1.500 a 2.000
Colza/canola	650 a 1.000
Pequi	2.600 a 3.200
Pinhão manso	3.000 a 3.600
Macaúba	3.500 a 4.000

Palmeiras como a Macaúba, o dendê, o pequi e o babaçu apresentam a maior produtividade por hectare e baixos custos de manutenção, pois são plantas perenes, não necessitando grandes investimentos anuais com o plantio. Além disso, o babaçu é uma palmeira em que tudo se aproveita, podendo-se obter diversos produtos. O problema é o tempo de maturação, pois as palmeiras levam de 3 a 5 anos para começarem a dar frutos e de 5 a 8 anos para atingirem a produtividade máxima.

Alguns registros de plantações planejadas de pinhão manso, pequi e Macaúba, são informados mas ainda necessitam de mais estudos para serem consideradas matérias primas [13].

A soja, o girassol, a mamona, o amendoim e o algodão apresentam menor produtividade, porém o retorno do capital investido é mais rápido, além de serem culturas rotativas, que tem a possibilidade de se ter uma safra de duas culturas diferentes em um mesmo terreno, somando-se

assim suas produtividades [13].

O Brasil é o maior produtor de soja do mundo, porém maior destaque também deve ser dado a outras oleaginosas, pois da soja são obtidos apenas 400 kg de óleo por hectare, enquanto o girassol e o amendoim rendem o dobro e têm uma extração mais simples que a soja. O rendimento das palmeiras é ainda superior, tendo como principais representantes a Macaúba e o dendê. No entanto, as grandes produções de biodiesel no Brasil estão sendo feitas inicialmente com óleo de soja, em função da maior capacidade produtiva atual desse setor [13].

A motivação para a utilização da soja, a cultura mais produzida no Brasil, é o valor de seu subproduto, pois esta é uma das oleaginosas que menos produz óleo por hectare. O quilo do farelo de soja, por exemplo, é mais caro que o próprio grão de soja. O mesmo pode-se dizer das proteínas que podem ser extraídas deste óleo, que têm um alto valor no mercado. O resultado disso é que o óleo de soja, apesar de ter pequena produtividade por hectare, é produzido praticamente de graça, tornando-se o subproduto do farelo e das proteínas, o que acarreta, nesse caso, uma inversão de valores. Fato semelhante ocorre com o algodão, que tem a pluma como seu produto de valor, sendo o caroço, parte que produz o óleo, atualmente até considerado um passivo ambiental por não ter aplicação suficiente para o volume produzido, fato que o coloca como uma ótima alternativa [13].

A grande vantagem do uso da mamona é o baixo custo de manutenção da plantação e também a, muito enfatizada pelo governo, inclusão social, pois sua colheita é manual e deverá gerar muito emprego. Além disso, poucas alternativas se têm para a região nordeste, devido ao clima. Além da mamona, outra boa alternativa é o pinhão manso que também resiste à seca dessa região[13].

A gordura presente no esgoto sanitário, cuja média de produção diária por pessoa é de 200 litros de esgoto, onde há 160 gramas de sólidos flutuantes (escuma), dos quais 10% é gordura, também pode ser utilizada como matéria prima para a produção de biodiesel.[13]

1.2.2. Álcoois

Uma grande variedade de álcool pode ser utilizada na produção de biodiesel, sendo que o metanol e o etanol dificilmente deixarão de ser os de maior viabilidade na produção de ésteres alquilaicos. O etanol, mesmo apresentando taxa de conversão menor que o metanol, tende a ser o principal reagente na produção nacional de biodiesel, pela elevada oferta deste no país, além de ser produzido a partir de fontes renováveis (cana-de-açúcar), diferentemente do metanol, produto

derivado do petróleo.

Em estudos com diferentes alcoóis, foi observado que a conversão em ésteres decresce com o aumento do tamanho da cadeia linear que forma o álcool, o que corrobora a afirmação anterior, e que álcool de cadeia ramificada são mais lentos, sugerindo diminuição da atividade catalítica por impedimento estérico, na produção de biodiesel [14]. A Tabela 1.2 faz a comparação entre o metanol e o etanol como matérias-primas utilizadas para o biodiesel.

Tabela 1.2: Indicadores de comparação entre o metanol e o etanol na transesterificação dos óleos.

Tipo de álcoois	Vantagens	Desvantagens
Metanol	Requer menor quantidade para a reação;	É obtido de gás natural ou extraído do petróleo;
	Melhor purificação dos ésteres metílicos por decantação e lavagens;	É mais tóxico que o etanol.
	Fácil recuperação de excessos residuais por destilação.	
Etanol	É obtido da biomassa;	Requer maior quantidade;
	Maior oferta desse álcool no Brasil;	A produção dos ésteres é mais complexa e exige um maior número de etapas;
	Sua produção pode favorecer a integração social;	Difícil recuperação dos excessos residuais do álcool devido a azeotropia da mistura etanol-água.

1.3. Potencialidades e composição química da Macaúba

A Macaúba é também chamada de macaúva, coco-de-catarro, bacaiuva, bacaiuveira, coco-de-espinho, coco-baboso, macacaúba, macaíba, macajuba, macaibeira, mucajá, mucaiá, mucajuba, possui nome científico *Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd. ex Mart.*, pertence a família Arecaceae.

A Macaúba possui as seguinte características morfológicas: 10 a 15 m de altura, tronco cilíndrico, de 20 a 30 cm de diâmetro, coberto por espinhos escuros e compridos, a Figura 1.4 mostra o perfil da palmeira.



Figura 1.4: Palmeira da Macaúba

Possui fruto redondo, verde-amarelado, de 3,5 a 5,0 cm de diâmetro, de casca lenhosa, dotado de polpa amarelada, simultaneamente fibrosa e viscosa, e de única semente envolvida por casca dura, escura, com aproximadamente 3 mm de espessura e agarrada à polpa, dotada de amêndoas oleaginosa, comestível e revestida por um tecido fino. A Tabela 1.3 mostra a visão geral do teor de óleo por fruto[13].

Tabela 1.3: Avaliação geral do teor de óleo do fruto Macaúba

Características do fruto Macaúba	Valores
Massa (g)	46,0
Teor de Umidade (% m/m)	33,0
Teor de óleo do fruto fresco (% m/m)	22,9
Teor do óleo do fruto seco (% m/m)	34,3

A floração ocorre ao longo de todo o ano, com maior intensidade nos meses de outubro a janeiro. Os frutos amadurecem principalmente em setembro a janeiro, a coleta dos frutos é feita pela sua queda espontânea [15] [16].

Todas as partes do fruto da Macaúba possuem potencial econômico de aproveitamento. A Figura 1.5 ilustra as etapas de processamento do fruto na produção de biocombustíveis.

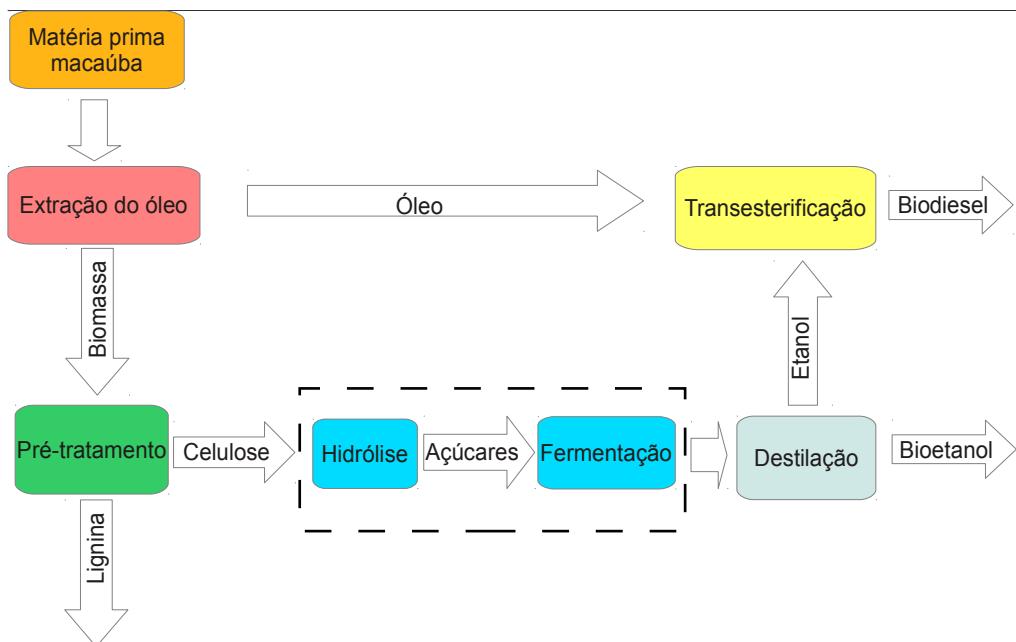


Figura 1.5: Fluxograma do processo de biorefinaria para a produção de biocombustíveis.
Adaptado de [61].

Produção de biodiesel a partir de óleos vegetais comestíveis têm sido fortemente criticada por algumas organizações não governamentais (ONG) por converter alimentos em combustível enquanto há milhões de pessoas sofrendo da fome e da desnutrição [17].

Produtos naturais tiveram sua importância econômica relativa minimizada com o avanço

tecnológico de petroquímica, sendo uma exceção os óleos alimentícios.

Os investimentos na produção de energia de biomassa em larga escala entretanto, além de diminuir a evasão de divisa, contrapondo a importação de combustível fóssil, propicia o fortalecimento do mercado interno, estratégia recomendável em tempos de mercados globalizados. A palmeira Macaúba apresenta grande potencial para a produção de óleo com vasta aplicação em setores industriais e energéticos, com vantagens sobre outras oleaginosas, principalmente com relação à sua maior rentabilidade agrícolas e produção total de óleo [18], [19].

Ao comparar a quantidade da produção da Macaúba com a soja, foi comprovado que a Macaúba pode produzir quase 6 vezes mais que a soja. Mais estudos estão em fase de seleção de plantas matrizes para iniciar o melhoramento genético Tabela 1.4 apresentada a composição e o teor de óleo em cada componente do fruto [19].

Tabela 1.4: Composição, densidade e teor de óleo do coco da Macaúba

Componente	Composição do fruto (% m/m)	Teor de Óleo (% m/m)	Densidade do óleo (kg.m ⁻³)
Casca	24,1	9,80	9194
Mesocarpo/polpa	39,6	69,9	9256
Tegumento	29,0	-	-
Amêndoa	7,30	58,0	9176

Além do óleo da polpa ter potencial para produção de biodiesel, o óleo da semente da Macaúba tem propriedades cosméticas e pode ser utilizado na indústria farmacoquímica. As plantas que apresentam os mais altos teores de óleo por fruto podem atingir níveis de produção de 1.226 quilos por hectare. Do processo de extração dos óleos são gerados também subprodutos, como carvão de alta qualidade para siderurgia, torta da polpa com 9% de proteína, que pode ser usada na alimentação animal ou queimada para geração de energia elétrica, e torta da amêndoa, com 32% de proteína, que também pode ser usada na alimentação animal, a Figura 1.6 ilustra o esquema das partes do fruto Macaúba e suas respectivas aplicações após processamento [18].

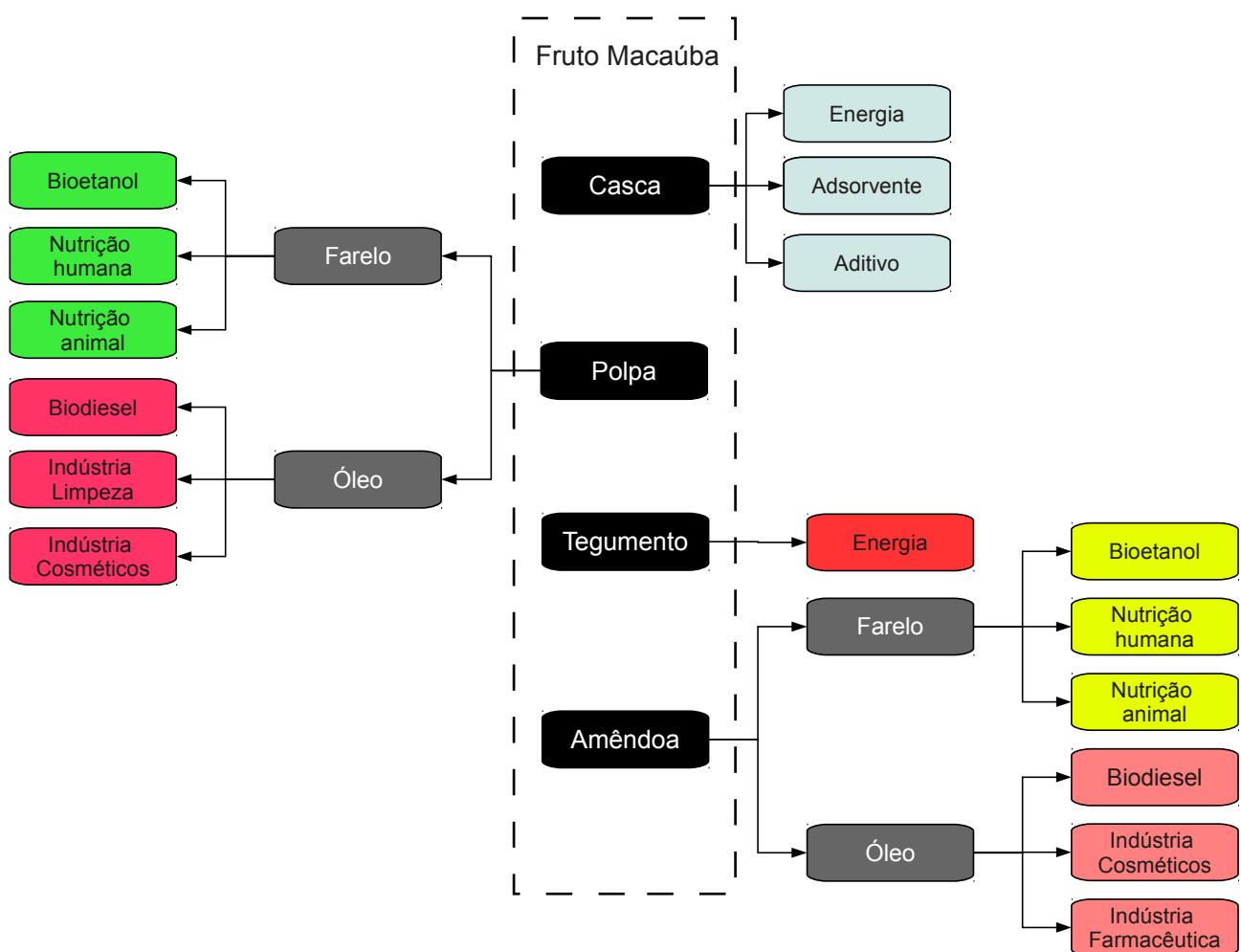


Figura 1.6: Esquema do aproveitamento dos componentes do fruto de Macaúba após processamento.

A Macaúba tem causado entusiasmo por ser de ambiente tropical e subtropical, podendo ser plantada em muitas regiões brasileiras e do continente americano em geral. O dendê, por exemplo, é

muito exigente em água e precisa ser irrigado quando plantado em ambientes que fogem do equatorial. Isso vai na contramão da economia de água e da sustentabilidade, a Macaúba ainda é encontrada em grande quantidade em pastos, bordas de matas e áreas acidentadas, seria inviável fazer a colheita mecanizada, sendo necessária a utilização de mão de obra humana.[20]

A palmácea Macaúba, se encontra dispersa por todos estados brasileiros, com menores formações em Santa Catarina e Rio Grande do Sul, e com grandes maciços em Minas Gerais, Goiás, São Paulo e Mato Grosso do Sul, conforme pode ser visto na Figura 1.7 .



Figura 1.7: Mapa de regiões que possuem maior ocorrência de Macaúba no Brasil

Há uma estimativa de 11,6 milhões de hectares onde a Macaúba está presente. Em razão da sua imensa potencialidade para produção simultânea de alimentos e energia por tratar-se de energia renovável. Ao contrário daquela matéria prima fóssil, as formações nativas e plantações de Macaúba captam CO₂ atmosférico, geram biomassa para enriquecimento do solo com matéria orgânica, e produzem combustíveis renováveis - óleo da polpa, óleo da castanha e carvão vegetal – simultaneamente com a geração de alimentos para consumo humano e animal [21].

Além de todos estes benefícios os plantios racionais de Macaúba permitem cultivos

intercalares consorciados, com espaçamento suficiente entre as filas. Estes cultivos podem ser de alimentos, forrageiras, ou oleaginosas de ciclo curto, como girassol, gergelim, nabo forrageiro ou mamona, dentre outras [9].

Se apenas 1% do território brasileiro for plantado com Macaúba - 8,5 milhões de hectares poderemos produzir:

- 34 bilhões de litros de óleos vegetais, para produção de biodiesel, bioquerosene, e como matéria prima para a industria química;
- 40 milhões de toneladas de torta, matéria prima para rações para a pecuária;
- 3,9 milhões de toneladas de farelo de castanha de alto teor protéico para consumo humano;
- 12,3 milhões de toneladas de carvão de alto teor calorífico;
- Geração de renda para 850.000 famílias;

Imensos benefícios ambientais, como o sequestro de carbono, a recuperação de áreas degradadas.

Entretanto para se chegar às imensas potencialidade que a Macaúba pode proporcionar é necessário superar alguns obstáculos e dificuldades, tais como o desconhecimento da cultura por parte dos investidores, a falta de conhecimento e tradição de plantios racionais e a baixa produtividade do extrativismo [23].

Devido a viabilidade econômica os rendimentos da coleta são maiores que os investimento e despesas operacionais para coletar, plantar e aumentar a produção “natural” de Macaúba. No chamado extrativismo simples da Macaúba o fruto é apanhado no chão, após cair naturalmente do cacho. A queda é sinal de que o fruto está maduro. Observa-se uma significativa quantidade de frutos caídos, após tempestades ou ocorrência de ventos fortes. O intervalo entre a queda do fruto e a apanha deve ser curto, para evitar o ataque dos frutos por fungos ou insetos; o côco deixado no solo absorve umidade, escurece e se transforma em côco pubado, que é mais seco, escuro, e maior teor de acidez do óleo da polpa [18].

No que diz respeito às matérias-primas para a produção dos biocombustíveis de primeira geração (biodiesel e álcool), uma primeira idéia foi utilizar resíduos domésticos e agroindustriais de baixo valor agregado. As primeiras rotas alternativas a serem exploradas no Brasil, e que já estão em funcionamento comercial, foram o uso de óleos residuais de frituras e a esterificação de ácidos graxos, que permitem a produção de biodiesel utilizando passivos ambientais de residências ou restaurantes e das indústrias de processamento de óleos e gorduras. Menos adiantadas, existem também diversas pesquisas para obtenção de álcool a partir de resíduos celulósicos, principalmente

utilizando bagaços e palhas oriundos do setor agroindustrial. Mais recentemente, diversos estudos têm reportado, na mídia e literatura especializada, o potencial de fontes oleaginosas não usuais, não raro consorciando oleaginosas perenes, como a Macaúba e o pinhão-manso, com produção de gado e grãos, ou, ainda, o desenvolvimento de biorreatores para a produção de óleos a partir de algas [24].

1.4. Influência da estrutura dos ácidos graxos na qualidade do combustível

Os ácidos graxos diferem entre si a partir de três características: tamanho na cadeia hidrocarbonada; número de insaturações e presença de grupamentos químicos [25].

Sabe-se que quanto menor o número de duplas ligações na molécula do ácido graxo, maior o número de cetano do combustível (melhor qualidade na combustão interna), porém maior o ponto de névoa e de entupimento (alta sensibilidade a climas frios). Assim como moléculas com cadeias alquílicas longas, tornam o uso do combustível inviável em regiões com clima frio, sendo necessário o pré-aquecimento do combustível nos motores de combustão. Por outro lado, elevado número de insaturações tornam as moléculas quimicamente mais instáveis. Isso pode provocar inconvenientes devido à oxidação, degradação e polimerização do combustível (ocasionando formação de resíduos sólidos), se inadequadamente armazenado ou transportado. Assim, biodiesel com predominância de ácidos graxos mono-insaturados são os que apresentam o melhor desempenho [26].

Na Figura 1.8, observa-se a composição química aproximada em ácidos graxos nos óleos de mesocarpo e amêndoas de Macaúba [21]. Verifica-se a predominância dos ácidos oléico, palmítico, láurico, mirístico, esteárico, entre outros.

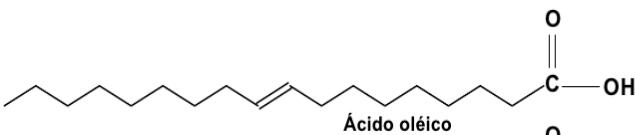
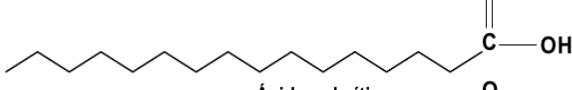
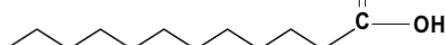
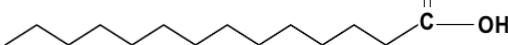
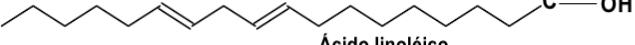
Fórmula estrutural do ácido graxo	Composição aproximada Mesocarpo: amêndoas
	53% : 23%
	22% : 17,5%
	2,9% : 39%
	2% : 11%
	6% : 4,5%
	- : 4%
	- : 2%
	5,5% : -
	5% : -
	4,5% : -

Figura 1.8: Composição química aproximada em ácidos graxos nos óleos de mesocarpo e amêndoas de Macaúba

1.5. Processo de transesterificação de óleos

Desde o aparecimento do interesse por combustíveis renováveis, quatro soluções passaram a ser investigadas para resolver o problema da viscosidade de óleos vegetais: a transesterificação, a pirólise, a diluição no óleo diesel convencional derivado do petróleo e a microemulsificação. Destes, a transesterificação é o método mais comum e leva a obtenção de alquil monoésteres de óleos vegetais e gordura animal, hoje denominado biodiesel. Neste processo, a glicerol é separada da gordura ou do óleo vegetal. O processo gera dois produtos: um éster (biodiesel) e glicerol (produto valorizado no mercado de sabões) [6], [7].

O biodiesel é definido, quimicamente, como um éster de ácido graxo de cadeia longa, derivado de fontes de lipídios renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais. De um modo geral, chama-se transesterificação a reação de um lipídio com um álcool para produzir um éster e um co-produto, o glicerol. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglycerídeos são os intermediários. A reação geral de transesterificação é apresentada na Figura 1.9.

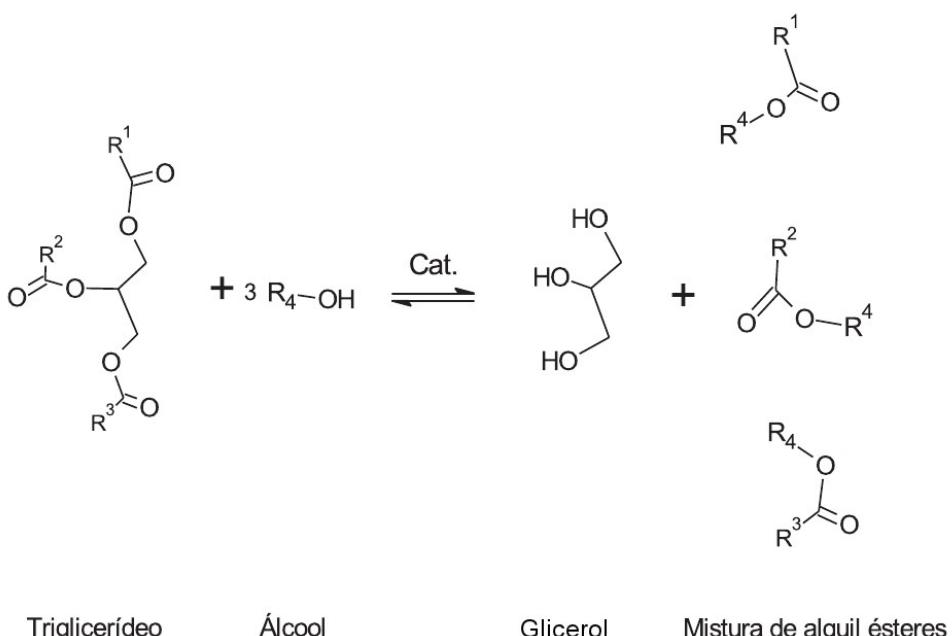


Figura 1.9: Transesterificação de triglycerídeos com álcool.

A reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerol, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação.

Nesta reação, são necessários três mols de álcool para cada mol de triglycerídeo. Na prática é sempre utilizado excesso de álcool, de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocando o equilíbrio da reação para o lado dos produtos) e permitir a separação do glicerol formado. [6]

Cada vez mais, as energias renováveis na forma de biodiesel está chamando atenção dos países do mundo devido as características favoráveis ao meio ambiente, ele ainda é capaz de ser combustível para motor diesel sem necessidade de modificações complexas para no motor. O Biodiesel também tem a vantagem da abundância de material bruto que confirma fornecimento de matérias-primas contínua [27].

Diversos trabalhos estão descritos na literatura e vem sendo realizados no sentido de determinar as melhores condições de obtenção, produção e desenvolvimento do biodiesel. No caso da transesterificação o rendimento depende do deslocamento do equilíbrio em favor dos ésteres. Através da otimização de parâmetros tais como temperatura, a concentração do catalisador e a razão molar álcool/óleo pode-se obter maiores rendimentos.

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a reação de uma gordura ou óleo com um álcool para formar ésteres e glicerol. Este processo tem sido amplamente utilizado para evitar a alta viscosidade dos triacilglicerídios [28].

O biodiesel tem sido obtido através da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais (triacilglicerídeos) com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, gerando glicerol bruta como subproduto.[29].

1.5.1. Processo de transesterificação via catálise ácida

Os catalisadores ácidos são recomendados para transesterificação de óleos com alto teor de ácidos graxos livres, tais como óleo de palma ou óleos residuais. No entanto, a reação é lenta e requer altas temperaturas e pressões, e também exige uma maior quantidade do álcool. Como a reação de catálise básica é fortemente afetada pela presença de água, diminuindo o rendimento da transesterificação.

Este processo pode ser usado como um pré-tratamento para transformar ácidos graxos livres presentes no óleo em ésteres alquílicos (biodiesel). Quando o índice acidez é mais do que 5%, o

sabão inibe a separação dos ésteres metílicos de glicerol e contribui para a formação de emulsões durante a lavagem biodiesel.

Os catalisadores ácidos podem ser utilizados para a transesterificação direta de ácidos graxos livres. O problema é o tempo de reação necessário (2-26 horas) e requer grandes quantidades de álcool (razão molar metanol: óleo de 15:1), condições que não o torna economicamente viável. Mas quando a matéria prima é um óleo com alto teor de ácidos graxos livres, como o óleo de cozinha usado ou óleo de palma, não é possível obter uma reação transesterificação eficiente com catalisadores básicos. Nestes casos, a préesterificação é recomendada como um passo preliminar para o tratamento de ácidos graxos livre, mas deve ser complementado com um catalisador alcalino converter os triglicerídeos restantes [30].

O óleo bruto é aquecido e adicionado ao metanol em uma quantidade adequada para reagir com ácido graxo livre, usando H_2SO_4 como catalisador. Após a reação, a água é removida por decantação ou centrifugação, e o que resta é uma mistura de óleo (triglicerídeos) e biodiesel menos de 1% de ácidos graxos livre. Com esta mistura e pode ser realizada como transesterificação alcalina descrito na próxima seção [31].

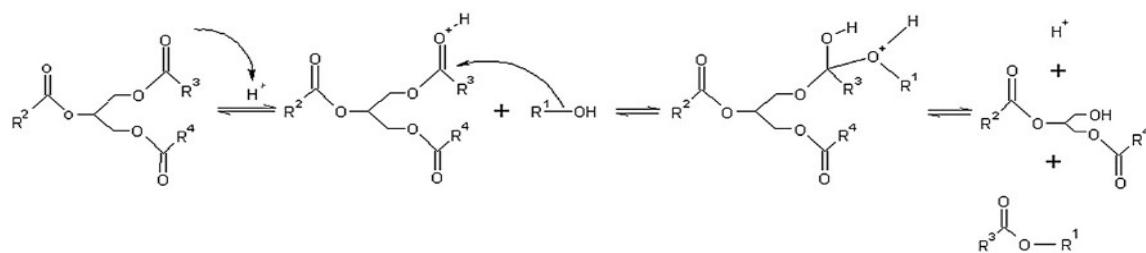


Figura 1.10: Mecanismo de transesterificação via catálise ácida.

A transesterificação via catálise ácida inclui a combinação de três reações reversíveis conforme pode ser observado na Figura 1.10. A alta conversão do processo de transesterificação é catalisada por ácido, devido à capacidade de transesterificação do ácidos graxos e sais de ácidos graxos presentes no sistema. Os ácidos utilizados são HCl , H_2SO_4 , ácido sulfônico e BF_3 [32-34]. No entanto, é geralmente aceito, que a catálise ácida é muitas vezes mais lento que o básico. A velocidade da reação de produção de biodiesel com catalisador ácido está relacionado às condições da reação de transesterificação. Mencionamos o relação molar, álcool: triglicerídeos, a temperatura, a concentração de catalisador, a pureza dos reagentes que afetam a velocidade e química equilíbrio .

Os alcoóis utilizados neste processo são o metanol, etanol, [35]. A relação molar de álcool: triglicérides é cerca de 12 moléculas de álcool por 1 molécula de triglicerídeos. O excedente é usado para deslocar o equilíbrio da reação, para evitar reações reversíveis e para acelerar o processo. A temperatura influencia a velocidade do ataque eletrofílico, o que afecta os rendimentos e, consequentemente, altera o custo de produção. A concentração de catalisador está diretamente relacionada com os rendimentos, superiores a um promove reações reversíveis, enquanto que uma baixa concentração de catalisador de resultados em um processo de evolução limitada. As impurezas promovem reações em paralelo, no entanto altas temperaturas e pressões, podem eliminar essa influência, mas os rendimentos não podem ser otimizados [24].

1.5.2. Processo de transesterificação via catálise básica

A transesterificação ou alcólise é o deslocamento do álcool de um éster por outro, em um processo similar à hidrólise onde álcool é usado em vez de água[32]. Trata-se de uma reação reversível onde a agitação dos reagentes é essencial. Entretanto, a presença de um catalisador (ácido ou base forte) acelera a conversão.

Portanto, a transesterificação nada mais é do que a separação da glicerol do óleo vegetal, durante o processo em que ocorre a transformação do óleo vegetal em biodiesel. A glicerol, que compõe cerca 10% da massa de óleo vegetal, é removida deixando o óleo mais fino, reduzindo sua viscosidade e é também substituída pelo radical alquila proveniente do etanol ou metanol.

A glicerol subproduto da produção de biodiesel pode ser utilizada como matéria prima na produção de tintas, adesivos, produtos farmacêuticos, têxteis, entre outros aumentando a competitividade do produto[37].

Os álcoois que podem ser usados são: metanol, etanol, propanol, butanol ou álcool amílico. Os álcoois mais utilizados são o metanol e etanol, principalmente pelo seu baixo custo, suas propriedades físico-químicas (menor cadeia carbônica) e grande disponibilidade na Europa, Japão e USA. Como no Brasil existe grande disponibilidade de etanol, será este o substrato para o biodiesel brasileiro. O mecanismo de transesterificação via catálise básica está descrito na Figura 1.11.

Atualmente, o processo preferido pela indústria para produção de biodiesel é a transesterificação alcalina homogênea usando catalisadores, tais como, o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio [38]. Esses catalisadores são comumente utilizados nas indústrias devido a várias razões [39]:

- (i) capacidade de catalisar a reação em condições moderadas de temperaturas e em pressão

atmosférica;

- (ii) são menos corrosivo para equipamentos industriais;
- (iii) requerem pequenas quantidades de álcool, o que representa reatores econômicos e menores;
- (iv) altas conversões podem ser alcançadas em tempos curtos;
- (v) amplamente disponíveis e econômicos.

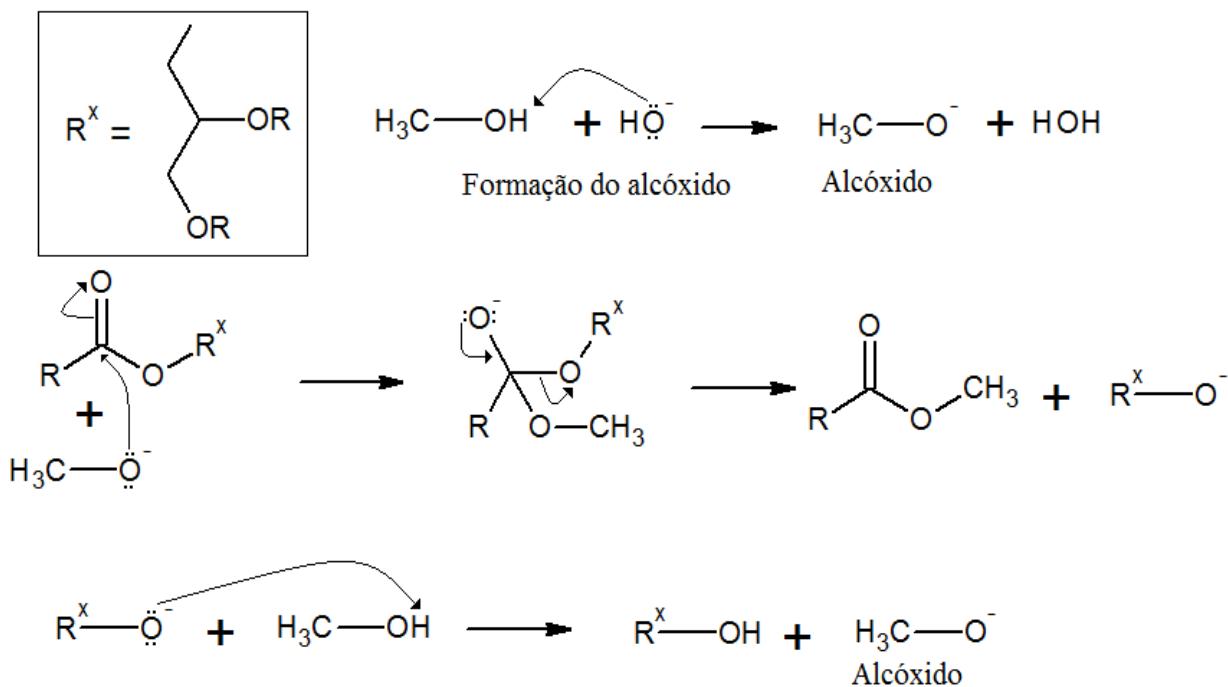


Figura 1.11. Mecanismos da reação de transesterificação por catálise alcalina

Já foi relatado que a velocidade de reação catalisada com base é 4.000 vezes mais rápida quando comparado com catalisador ácido [40]. Mas, para funcionar em condições ótimas exige uma matéria prima de alta qualidade, óleos ou seja, com uma baixa concentração de ácidos graxos livres, sem gomas e impurezas. Dessa forma é essencial que a umidade seja mínima e que os teores de acidez estejam variando entre 0,5% e 2,0% em massa [41] ou inferior a 1 mg KOH/g [38]. Assim, se o óleo, com uma média de ácidos graxos livres maior que 6% m/m., definitivamente não é adequado a ser utilizado em catálise básica [39]. Se um óleo ou gordura contendo altos teores de ácidos graxos livres, como o ácido oléico, usado para produzir biodiesel, os catalisadores alcalinos, normalmente reagem com os ácidos graxos livres para formar sabão, que é altamente indesejável [42], [43]. A Figura 1.12 mostra uma reação típica entre um ácido graxo livre e catalisador básico. Esta reação é altamente indesejável, pois irá desativar o catalisador de uma reação de transesterificação. Além disso, o sabão em excesso os produtos podem drasticamente reduzir o

rendimento de éster metílico de ácido graxo e inibir a processo de purificação subsequente de biodiesel, incluindo glicerol separação e água de lavagem [34].

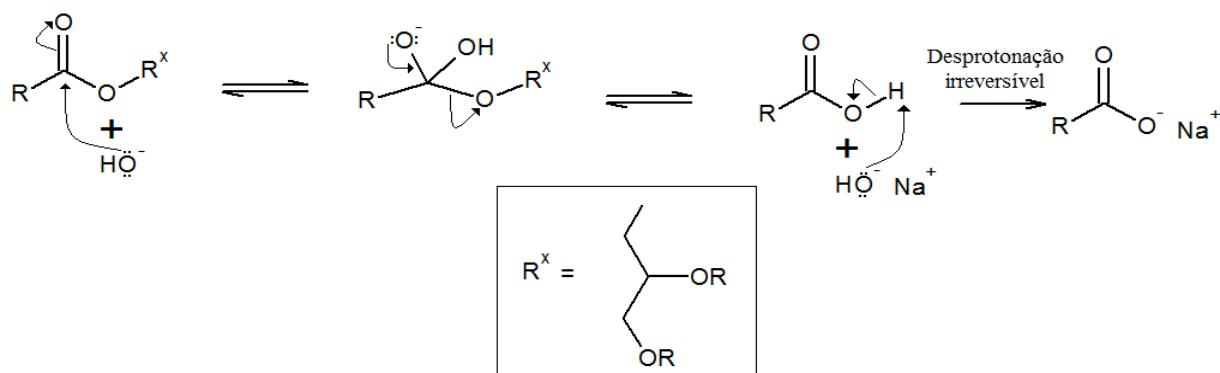


Figura 1.12: Mecanismos de saponificação de triglicerídeos.

O alto teor de água em óleo também afeta o rendimento de éster metílico. Quando a água está presente, particularmente em altas temperaturas, pode hidrolisar triglicerídeos e de diglicerídeos e formar de ácidos graxos livres. A Figura 1.13 mostra a reação de hidrólise. Com a presença de catalisador básico, o ácido graxo livre, posteriormente, reagem para formar sabão como mostrado na Figura 1.12. Assim, quando a água está presente na reação, poderá haver reações em cadeia, ou seja, a presença de água causa hidrólise dos triglicerídeos, que causa a produção de ácidos graxos livres, e por fim, podem reagir com o catalisador produzindo sabão. A partir daí, os sabões tendem a se solidificar à temperatura ambiente tornando difícil a recuperação da reação [34].

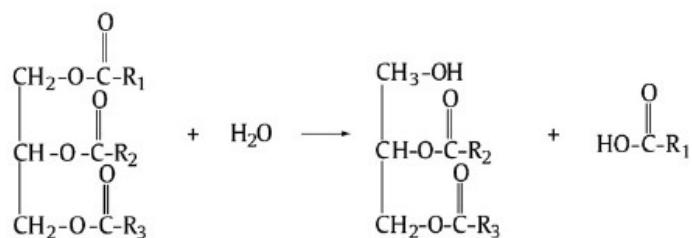


Figura 1.13: Hidrólise de triglicerídeos e de diglicerídeos e a consequente formação de ácidos graxos livres.

1.5.3. Catálise dupla

Muitos processos de produção de biodiesel utilizam óleos refinados em grau alimentar, tornando o produto final de custo mais elevado por agregar a ele o valor do refino do óleo. Com o intuito de evitar a polêmica atual em relação a uma possível disputa de mercado, cresce a necessidade de se intensificar pesquisas tecnológicas na área química para desenvolver novos processos de produção que aproveitem fontes de matérias primas de baixo custo.

Dado que a catálise homogênea ácida e básica possuem suas próprias vantagens e limitações, alguns estudos têm tentado usar um combinação de ambos os catalisadores para síntese do biodiesel, a partir de óleos com alto conteúdo de ácidos graxos livres. Esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage comum álcool produzindo éster e água. Essa reação, em temperatura ambiente, é lenta, no entanto os reagentes podem ser aquecidos na presença de um ácido mineral para acelerar o processo. Este ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster).

Nestas matérias primas a redução da acidez, para evitar o refino, pode ser aplicada através de uma primeira etapa de esterificação por catálise ácida como um pré-tratamento convertendo os ácidos graxos em biodiesel reduzindo assim a acidez para uma segunda etapa onde serão transesterificados por catálise alcalina os triglicerídeos remanescentes. A aplicação sequencial das duas reações constitui um processo “two-steps” para a produção de biodiesel partindo de óleos ou gorduras com alto teor de ácidos graxos. Assim, o conteúdo de ácidos graxos livre no óleo cai para valores inferiores a 1% em massa, a transesterificação do óleo é feita utilizando um catalisador de básico[44] [45].

Dessa forma a catálise dupla utiliza das vantagens de ambos os processos, como o elevado rendimento em massa, elevada velocidade de conversão em ésteres da catálise alcalina e pouca interferência da catálise ácida, em virtude da baixa qualidade do óleo frente a impurezas, presença de água e altos valores de acidez [46], [47].

O uso de óleos vegetais brutos é possível através dessa metodologia, sendo o tratamento do óleo realizado pela catálise ácida, assim se emprega uma matéria prima mais barata e o processo mais flexível podendo-se empregar diferentes oleaginosas viabilizando economicamente a produção de biodiesel. Na Tabela 1.5 estão descritas os principais processos de transesterificação e suas vantagens e desvantagens.

Tabela 1.5: Catálises utilizadas na produção de biodiesel e suas respectivas vantagens e desvantagens [41] [37].

Tipo	Vantagens	Desvantagens
Catálise básica homogênea	<ul style="list-style-type: none"> Velocidade de reação muito rápida 4000 vezes mais rápida que a transesterificação catalisada com ácido. Reação ocorre em condições brandas de energia. Catalisadores, tais como NaOH e KOH são relativamente baratos e amplamente disponíveis, atividade catalítica alta. 	<ul style="list-style-type: none"> Sensível para ácido graxos livres presentes no óleo, condições anidras, formação de emulsão. Formação de sabão se o conteúdo ácido graxos livres no óleo for maior que 2% em massa. Formação de sabão diminui o rendimento do biodiesel e causa problemas durante a lavagem do produto gerando grandes quantidades de águas residuais.
Catálise básica heterogênea	<ul style="list-style-type: none"> Velocidade de reação rápida quando comparada transesterificação catalisada com ácido. Reação ocorre em condições brandas de energia. Fácil separação do catalisador do meio reacional. Alta possibilidade de reutilizar e regenerar o catalisador e com longo tempo de vida. 	<ul style="list-style-type: none"> Perca da atividade catalítica quando exposto ao ambiente. Formação de sabão se o conteúdo ácido graxos livres no óleo for maior que 2% em massa. Formação de sabão diminui o rendimento do biodiesel e causa problemas durante a lavagem do produto gerando grandes quantidades de águas residuais. Lixiviação dos sítios ativos do catalisador pode resultar em contaminação do produto.
Catálise ácida homogênea	<ul style="list-style-type: none"> Recomendado óleos com alto teor de ácidos graxos livres e teores alto de água, evita a formação de sabão. Método preferido se a qualidade do óleo a ser usado for baixa. Esterificação e transesterificação ocorrem simultaneamente. 	<ul style="list-style-type: none"> Velocidade de reação muito lenta, altas temperaturas de reacionais, atividade catalítica fraca. Catalisadores corrosivos, tais como H_2SO_4 podem levar à corrosão do reator e oleodutos. Separação do catalisador do produto final é problemático. Gasto para a neutralização, difícil reciclar.
Catálise ácida heterogênea	<ul style="list-style-type: none"> Recomendado óleos com alto teor de ácidos graxos livres e teores alto de água. Método preferido se a qualidade do óleo a ser usado for baixa. Esterificação e transesterificação ocorrem simultaneamente. Fácil separação do catalisador do produto. Alta possibilidade de reutilizar e regenerar o catalisador, reciclável. 	<ul style="list-style-type: none"> Complicados procedimentos de síntese do catalisador levam a um custo mais elevado do processo. Reações com altas temperaturas, alta razão molar do álcool em relação ao óleo e longos tempo de reação, portanto há grande consumo de energia. Baixas concentrações dos sítios ativos, baixa microporosidade, limitações na difusão, alto custo.
Catálise Enzimática	<ul style="list-style-type: none"> Recomendado óleos com alto teor de ácidos graxos livres e teores alto de água. Método preferido se a qualidade do óleo a ser usado for baixa. A transesterificação pode ser realizada em baixas temperaturas, ainda menor do que a catálise básica homogênea. É necessária apenas uma etapa de purificação. E evita a formação de sabão, além disso é não poluente. 	<ul style="list-style-type: none"> Velocidade de reação muito lenta, mais lenta que a transesterificação por catálise ácida. Recomendado para óleos com alto teor de ácidos graxos livres e teores alto de água. Alto custo, e desnaturação da enzima. Sensível ao álcool, geralmente metanol, que pode desativar a enzima.

1.6. Qualidade do Biodiesel e Especificações Técnicas

A pureza e a qualidade do biodiesel pode ser significativamente influenciado por inúmeros fatores, como: a qualidade da matéria prima, composição de ácidos graxos dos óleos vegetais, tipo de gorduras animais e óleos usados, processo de produção e refino empregados e parâmetros pós-produção [48].

A adoção de padrões específicos de qualidade do biodiesel é importante para garantir que o produto produzido seja adequado ao uso e não cause danos ao motor. No Brasil, a determinação das características do biodiesel é feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da American Society for Testing and Materials (ASTM), e da International Organization for Standardization (ISO) [4]. As principais propriedades físico-químicas do biodiesel e as suas características [7], [49] estão apresentadas a seguir.

1.7. Propriedades físico-químicas avaliadas no biodiesel produzido e seus efeitos

1.7.1. Viscosidade cinemática

É a medida da resistência interna ao escoamento de um fluido. Constitui uma importante propriedade no fluxo do óleo através de oleodutos, bicos injetores e orifícios, garante o funcionamento adequado dos sistemas de injeção [3].

1.7.2. Teor de umidade e sedimentos

A percentagem de água e sedimentos avalia a medida do teor de água e produtos sedimentados presentes no combustível. Os elevados valores percentuais (superior às especificações) destes componentes no combustível podem acelerar os processos de deterioração, saturar os sistemas filtrantes e prejudicar as reações de combustão; crescimento microbiano; formação de sabão [19].

1.7.3. Resíduo de carbono

Corresponde aos resíduos obtidos após a evaporação das frações voláteis do produto, sendo este submetido ao aquecimento sob condições controladas (sem estar aditivado). Elevadas quantidades de resíduos de carbono podem provocar a formação de uma quantidade excessiva de sólidos na câmara e pode causar entupimento dos injetores e também uma maior contaminação de óleo lubrificante por fuligem [45].

1.7.4. Índice de acidez

Característica relacionada com a natureza, qualidade, grau de pureza do óleo, e com as condições de processamento e conservação do material, medida pela presença de ácidos graxos livres, ocorre devido a presença de água causando a corrosão do motor [45],[51].

1.7.5. Glicerol total livre e ligados (mono, di e triglicerídeos)

São intermediários da reação de transesterificação incompleta. A glicerol livre (subproduto) depende da eficiência do processo de separação dos ésteres/glicerol. Um alto conteúdo dos mesmos pode causar problemas que vão desde a formação de cristais, crostas no interior do tanque de armazenamento do combustível, contribuindo para a formação ou depósitos de resíduos nos pistões, injetores, válvulas, anéis (de segmentos) filtros, e entupimentos nos bicos injetores diminuindo a vida útil do motor [19].

1.7.6. Estabilidade à oxidação

Está relacionada ao tempo necessário para degradar o biodiesel e das misturas. Determina a

estabilidade na armazenagem e transporte pode ser evitado com aditivação natural ou sintética. A degradação a longo tempo é causada pelo aumento da acidez, portanto aumenta o risco de corrosão[19].

1.7.7. Índice de peróxido

O índice de iodo está relacionado à viscosidade e ao número de cetano, e indica o grau quantitativo de insaturações dos ésteres formadores do biodiesel [45],[51].

1.7.8. Teor de ésteres alquílicos

Indica o grau de pureza do biodiesel produzido e a eficiência do processo de produção. Depende da quantidade de insaponificáveis na matéria prima e de variáveis do processo (tempo, temperatura, velocidade de agitação, razão molar, concentração de catalisador, tipo de catalisador, água, ácidos graxos livres, álcool). O baixo teor de ésteres indica um baixo rendimento na reação de transesterificação [45].

1.8. Análise Térmica

A análise térmica é definida como um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo, enquanto essa substância é submetida a um programa controlado de temperatura e sob uma atmosfera específica [52]. Na análise térmica, as técnicas mais utilizadas são: TG, DTG, DTA e DSC.

1.8.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A curva de termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica (TGA) fornece informações sobre a composição e estabilidade térmica de uma substância ou material. Esta análise baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra em atmosfera controlada sob aquecimento ou resfriamento, resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou temperatura [52].

1.8.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)

DTA é a técnica pela qual a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância e o material de referência (termicamente estável) é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a um programa controlado de temperatura. As variações de temperatura na amostra são devido às transições entálpicas ou reações endotérmicas ou exotérmicas. As curvas de DTA representam os registros de ΔT em função da temperatura ou do tempo, de modo que os eventos (endotérmicos ou exotérmicos) são apresentados na forma de picos [53].

1.9. Otimização Multivariada

A quimiometria é definida como a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para o tratamento de dados químicos. Conforme o objetivo do estudo, a quimiometria pode ser dividida em: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação, calibração multivariada, métodos de inteligência artificial, dentre outras.

Usando planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, os pesquisadores podem extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos. Planejamentos experimentais são usados para obter um método com características desejáveis de maneira eficiente. Isso significa entender o efeito dos fatores (planejamento fatorial) e modelar a relação entre Y e X (metodologia de superfície de resposta) [54][55].

1.9.1. Planejamento fatorial

Um planejamento fatorial é executado com o interesse de determinar as variáveis experimentais e as interações entre variáveis que têm influência significativa sobre as diferentes respostas de interesse.

Após selecionar as variáveis significativas, é preciso avaliar a metodologia experimental (tempo, custo, etc.). As variáveis que não foram selecionadas devem ser fixadas durante todo o experimento.

Em uma etapa seguinte, deve-se escolher qual planejamento usar para estimar a influência (o efeito) das diferentes variáveis no resultado realizando um número reduzido de experimentos. No estudo de triagem, as interações entre as variáveis (interações principais) e de segunda ordem, obtidas normalmente pelos planejamentos fatoriais completos ou fracionários, são de extrema importância para a compreensão do comportamento do sistema [48].

1.9.2. Planejamento fatorial fracionário

O planejamento fatorial completo necessita de 2^k experimentos para sua execução, portanto, sua principal desvantagem é o aumento no número de experimentos que devem ser realizados a cada fator adicionado ao estudo. Se considerarmos (e observarmos) que os efeitos de altas ordens, principalmente para planejamentos com $k > 4$, são quase sempre não significativos e a realização de ensaios para estimar tais efeitos de interação pode ser irrelevante. Desta maneira, com um número menor de experimentos, é possível obter informações daqueles efeitos mais importantes e retirar, na maioria das vezes, as mesmas conclusões caso fosse realizado um fatorial completo. Os planejamentos que apresentam estas características são conhecidos como planejamentos fatoriais fracionários. Enquanto um planejamento fatorial completo com quatro variáveis (2^4) utiliza 16 experimentos, um planejamento fatorial fracionário com o mesmo número de variáveis (2^{4-1}) faz o uso de oito experimentos (fatorial de meia fração) [57].

1.9.3. Metodologia de superfície de resposta

Após a realização dos experimentos de triagem, os fatores significativos são selecionados e uma metodologia de análise de superfície de resposta pode ser executada para otimização do experimento. Neste sentido, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores [57].

A metodologia de superfície de resposta baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, consequentemente, dão condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização.

Um planejamento experimental construído para estimar coeficientes, segundo algum modelo aproximado, deve reunir certos critérios desejáveis, sendo os principais: proporcionar boas estimativas para todos os coeficientes, exigindo poucos experimentos, e fornecer condições de avaliação dos coeficientes e do modelo, ou seja, da regressão e da falta de ajuste [58].

Os planejamentos composto central, do inglês, “Central Composite Design” (CCD*) possivelmente é uma das classes de planejamentos mais utilizadas para ajustar modelos quadráticos, visto que apresentam todos os critérios descritos acima, dentre outros [57].

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

O presente trabalho tem como objetivo principal obter e caracterizar o biodiesel (ésteres etílicos e metílicos), a partir do óleo de frutos da palmeira Macaúba, além de avaliar o comportamento das principais variáveis de processo na conversão e analisar a qualidade dos produtos obtidos. Ao final, demonstrar a viabilidade do combustível alternativo e compará-lo ao diesel convencional quanto as suas propriedades e especificações.

2.2. Objetivos específicos

Caracterização do óleo de Macaúba (mesocarpo e amêndoas) a ser utilizado em relação as suas propriedades físico-químicas;

Produção e caracterização do biodiesel em relação a três rotas a serem testadas: catálise ácida, catálise básica e a reação em duas etapas: catálise ácida seguida de catálise básica;

Avaliação do comportamento térmico dos óleos da amêndoа e mesocarpo e seus respectivos biodiesels através do analisador termogravimétrico associado a análise térmica diferencial.

Otimização do processo de transesterificação do óleo da polpa da Macaúba via catálise ácida e rota metílica de acordo com as seguintes variáveis: temperatura, tempo de reação, tipo de catalisador, e razão molar (metanol:óleo) sobre a conversão.

3. Metodologias

3.1. Obtenção do óleo de Macaúba:

Os óleos de Macaúba usados provém da região do Alto Paranaíba, da cidade Carmo do Paranaíba-MG, onde a espécie *Acrocomia aculeata* é abundante. Vendo que ali se concentrava uma enorme fonte de matéria prima, a Universidade Federal de Viçosa fez uma parceria com a comunidade local, oferecendo todo o maquinário utilizado na extração do óleo, que na maioria das vezes era destinado a produção de sabão.

A Universidade Federal de Uberlândia em parceria com a Universidade Federal de Viçosa através da Rede Mineira de Biodiesel, avaliou que o óleo de Macaúba além de ser matéria prima para a produção de sabão, podia ser utilizado na produção de biodiesel, tornando fonte de pesquisa do grupo LABIQ-UFU (Laboratório de Biocombustíveis de Química).

Os frutos de Macaúba após amadurecerem, caem das palmeiras e são recolhidos

manualmente, em seguida são acondicionados por volta de 20 dias, este processo faz com que o fruto obtenha quantidade máxima de óleo e a partir daí o “coco de Macaúba” está pronto para a extração de seu óleo.

Em seguida, os frutos são lavados e direcionados ao descascador, que possui a função de retirar o epicarpo, este possui quantidade muito baixa de óleo, o que torna inviável sua extração, a casca é então destinada a queima, tornando fonte de energia.

Na segunda etapa do processo consiste na retirada do mesocarpo ou polpa, através do despolpador, que segue para a prensa mecânica, afim de extrair todo seu óleo, e como co-produto deste processo o farelo ou torta que possui alto teor proteico, podendo ser utilizado para nutrição humana e animal.

Na terceira etapa o endocarpo lenhoso, uma casca rígida, que é responsável pela proteção da amêndoia, foi quebrado e destinado a carbonização. Deste processo, resta apenas a amêndoia que também passa pela prensa mecânica para retirada do óleo, e como co-produto resta o farelo que possui alto valor nutritivo. Todas etapas processamento do fruto para retirada do óleo podem ser observadas na Fluxograma das etapas de obtenção dos óleos do mesocarpo e amêndoia, através da prensa mecânica

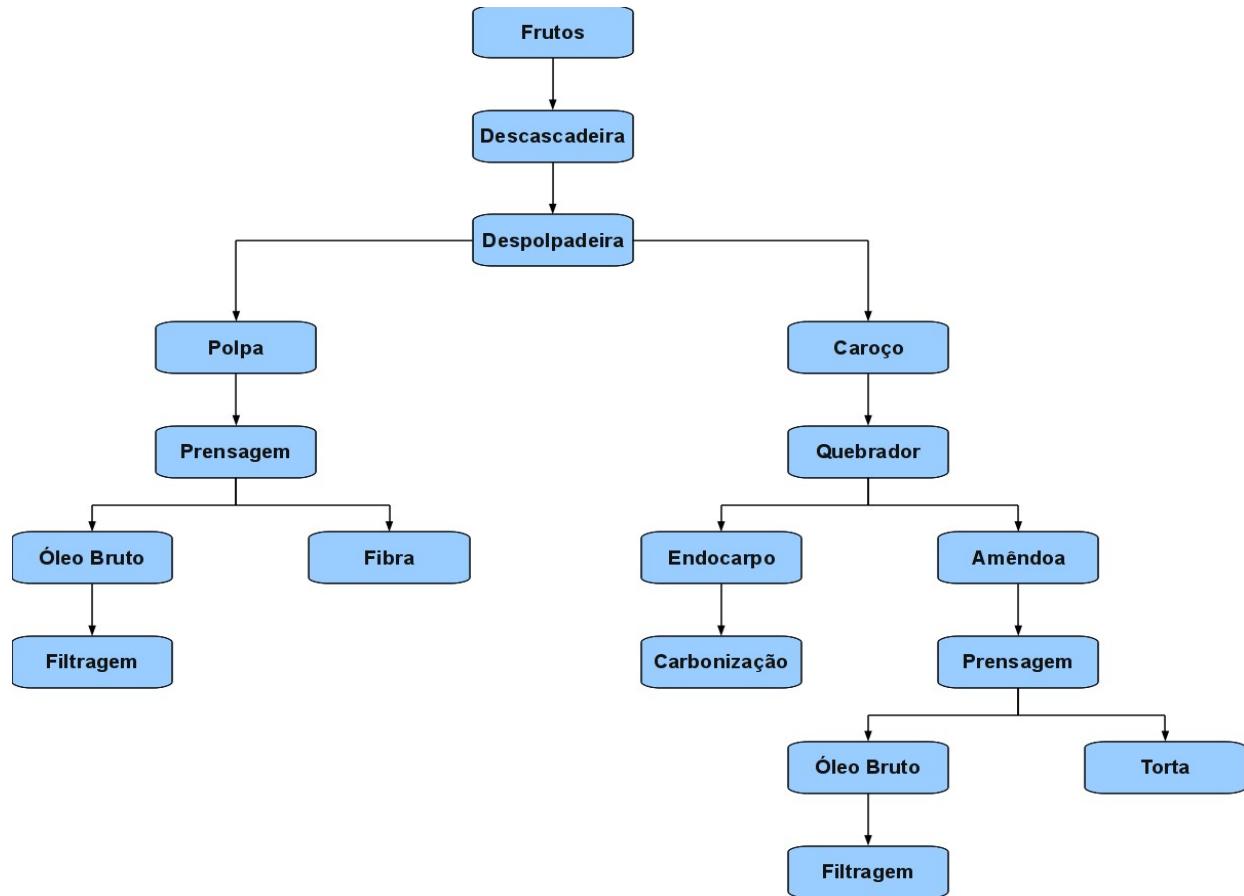


Figura 3.1: Fluxograma das etapas de obtenção dos óleos do mesocarpo e amêndoas, através da prensa mecânica.



Figura 3.2: Perspectivas da segmentação do fruto da Macaúba. Fonte: Apresentação multimídia: Potencial Macaúba Biocombustíveis Sergio Motoike, Universidade Federal Viçosa.

A seguir, a Figura 3.3 e ilustram o maquinário utilizado no processamento de extração do óleo da amêndoia e mesocarpo da Macaúba.



a)



b



c)



d)

Figura 3.3: Maquinário utilizado no processo de extração do óleo: (a) Descascador; (b) Quebrador do tegumento; (c) Despolpador e (d) Filtro prensa.

Visto que o fruto da Macaúba possui três fontes de óleo, o epicarpo, o mesocarpo e a amêndoia, uma possível viabilidade de produção de biodiesel seria utilizar um equipamento que efetuasse a prensa total do fruto, obtendo um único óleo com propriedades intermediárias ao óleo do

mesocarpo e da amêndoа, simplificando assim o processo de extração do óleo e reduzindo custos.

3.2. Obtenção do biodiesel de Macaúba.

3.2.1. Catálise básica:

Depois da preparação e caracterização do óleos de Macaúba: mesocarpo e amêndoа, foram produzidos seus respectivos biodieseis metílico e etílico através da metodologia a seguir:

Para obtenção do biodiesel na rota metílica, inicialmente, preparou-se uma solução de metóxido de potássio da seguinte forma: misturou-se 30,00 mL de álcool metílico absoluto P.A., considerando a pureza de 99,8% marca VETEC, juntamente com 1,0% (m/m) de KOH de 85% de pureza, marca VETEC, em agitação constante até a homogeneização completa. Com o metóxido de potássio formado, acrescentou-se 100,0 mL do óleo de mesocarpo/Macaúba, em agitação constante, sobre uma placa de agitação magnética. Essa mistura ficou por 50 minutos sendo agitada, em temperatura ambiente para ocorrer a reação de transesterificação. Após se completar a reação a mistura foi transferida para um funil de decantação, deixando-a em repouso por 30 minutos, obtendo duas fases. Retirou-se então a fase glicerol e o biodiesel foi submetido a um processo de lavagem com HCl aproximadamente 0,10 mol L⁻¹. Em seguida, os ésteres metílicos foram lavados com água destilada e o biodiesel puro foi obtido separando a água por decantação, e os traços de umidade e de álcool foram eliminados através de uma rotaevaporação. O procedimento de obtenção do biodiesel na rota etílica foi idêntico ao da rota metílica, nas mesmas concentrações. A única diferença foi o preparo da solução de etóxido de potássio, misturando etanol absoluto P.A., marca comercial VETEC, de 99,8% de pureza com KOH de pureza 85,0% marca VETEC.

O mesmo procedimento foi utilizado para se produzir biodiesel a partir do óleo da amêndoia/Macaúba.

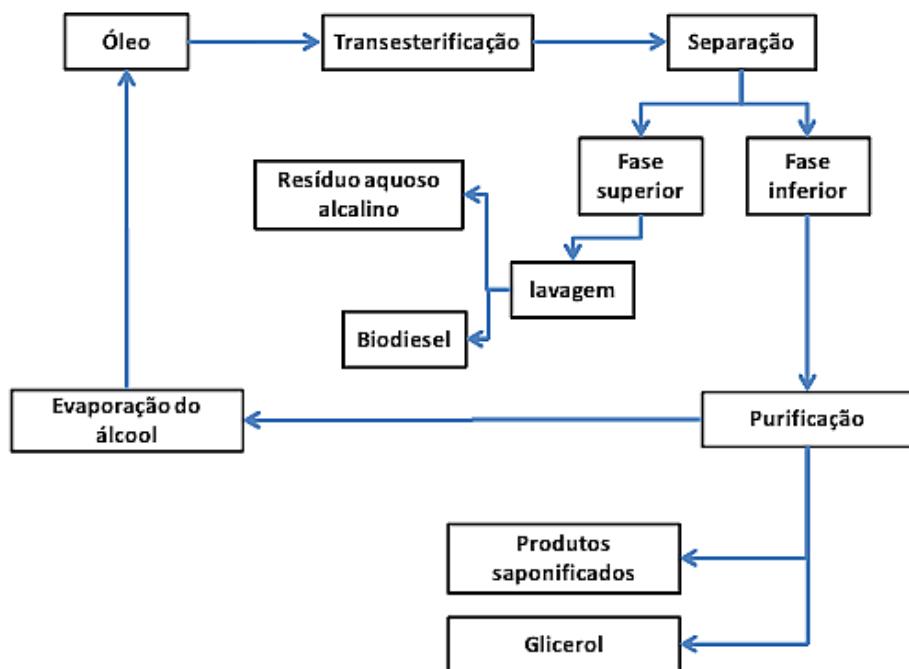


Figura 3.4: Fluxograma do processo de transesterificação via catálise básica

3.2.2. Catálise ácida:

Na catálise ácida foi utilizado o H_2SO_4 de teor mínimo de pureza 95% marca VETEC como catalisador químico. As quantidades de óleo e de catalisador foram mantidas fixas em 100,00 mL e 1,0% em relação à massa de óleo, respectivamente, enquanto que a quantidade de etanol utilizada obedeceu a razão mássica de 1:6. O óleo foi colocado no reator sob agitação até a estabilização da condição operacional do sistema, em seguida os demais reagentes foram introduzidos e iniciada a contagem do tempo de reação.

Depois de decorrido o tempo de reação, foram realizadas as etapas de decantação, lavagem e secagem, seguindo o mesmo procedimento utilizado na transesterificação já descrita no item (3.2.1)

3.2.3. Catálise dupla:

Nesta rota a metodologia consiste na junção sequencial das rotas catálise ácida seguida de catálise básica, descritas em (3.2.1 e 3.2.2).

As quantidades de óleo e de catalisador (H_2SO_4) foram mantidas fixas em 100,0 mL e 1,0% em relação à massa de óleo, respectivamente. Já a quantidade de etanol foi utilizada na razão molar de 1:6. O óleo foi colocado no reator, sob agitação até a estabilização da condição operacional do sistema. Alcançada a temperatura de interesse, os demais reagentes foram introduzidos e foi iniciada a contagem do tempo de reação, além de toda a etapa de purificação do biodiesel.

A seguir, seguiu-se o mesmo procedimento adotado na transesterificação descrito no item (3.2.1) via catálise básica. O processo de purificação do biodiesel foi o mesmo adotado em todas as rotas. A Figura 3.5 ilustra o processo geral adotado para a obtenção dos biodieselos.

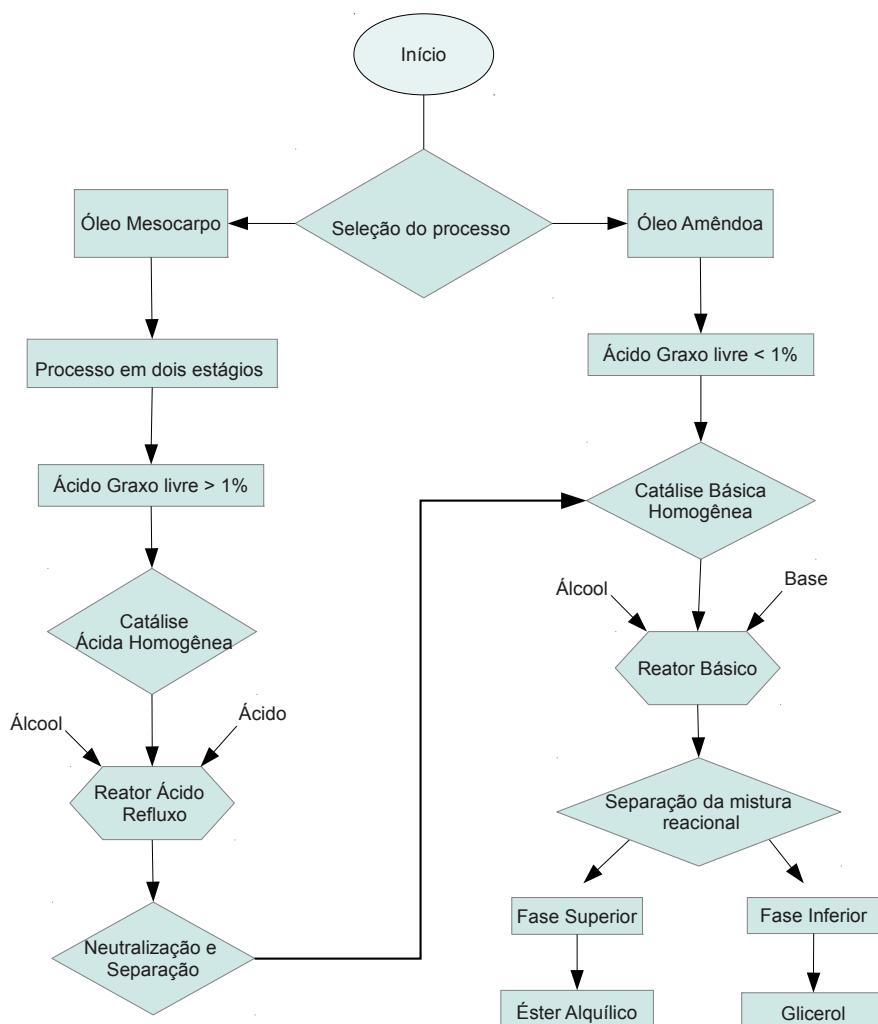


Figura 3.5: Fluxograma das rotas reacionais adotadas para a transesterificação dos óleos da Macaúba

3.3. Caracterização de biodiesel metílico e etílico de Macaúba.

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem.

O óleo foi analisado de acordo com as normas da AOCS. As análises do biodiesel puro (B100) foram realizadas de acordo com as normas da ASTM, e ABNT indicadas pela Resolução nº 42 da ANP, como mostra a Tabela 3.1. Os parâmetros analisados foram: índice de acidez, viscosidade, densidade a 20°C, índice de peróxido, saponificação e estabilidade à oxidação.

Os resultados obtidos foram comparados com os limites estabelecidos pela ANP.

Tabela 3.1: Normas analíticas utilizadas na determinação dos parâmetros físico-químicos dos óleos e biodiesel

Parâmetros	ABNT	ASTM	EN
Índice Acidez	NBR 14448	D 664	ISO 14104
Índice de Saponificação	MB-75		
Densidade	NBR 7148	D 1298	ISO 3675
Índice de Peróxido	NBR 9678		
Viscosidade Cinemática	NBR 10441	D 445	ISO 3104
Teor de Umidade		D 6304	ISO 12937
Estabilidade à oxidação			ISO 14112
Resíduo de carbono		D 4530	ISO 10370
Glicerol livre	NBR 15771		

3.4. Determinação do índice de acidez:

O índice de acidez foi determinado com base no método da ASTM D 664. Transferiu-se para um erlenmeyer de 125,00 mL dois gramas da amostra do óleo a ser analisada, adicionou ao recipiente 25,00 mL de solução neutra de éter etílico mais álcool etílico na proporção, em volume de 2:1 respectivamente. Adicionou à solução duas gotas de indicador fenolftaleína 1,0% e titulou-se com solução KOH 0,1 mol L⁻¹ até a predominância de uma coloração rósea. O índice de acidez é determinado como sendo a razão do volume de base gasto na titulação pela massa da amostra analisada. Todas as análises foram feitas em triplicata.

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{V f 5,61}{P} \quad (1)$$

V = volume em mL de KOH gasto na titulação

f = fator de correção da solução KOH

P = massa em gramas da amostra

5,61 = equivalente grama de KOH (solução 0,1molL⁻¹)

3.5. Determinação da viscosidade:

O viscosímetro utilizado trata-se de um viscosímetro de Ostwald (viscosímetro capilar) o qual foi calibrado com um óleo mineral OP6 com viscosidade cinemática a 40,0 °C de 6,023 mm²s⁻¹, sendo que, calibrado através da determinação do tempo de escoamento do óleo padrão.

Para se determinar o tempo de escorramento utilizou-se um sistema composto por um banho termostático a 40,0 °C, conectado a uma cuba na qual o viscosímetro permanecia imerso, conforme a Figura 3.6:

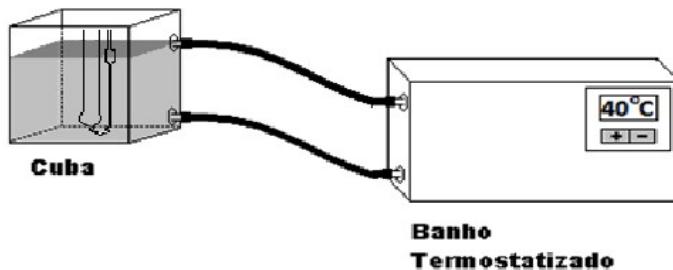


Figura 3.6: Esquema do sistema de determinação de viscosidade cinemática a 40 °C.

A amostra foi adicionada ao bulbo do viscosímetro utilizando uma pipeta de 10,00 mL, e em seguida aguardou-se cerca de 30 minutos para a homogeneização do sistema. Por seguite, foi determinado o tempo que a amostra necessita para percorrer do ponto A ao ponto B no viscosímetro. Para isso utilizou-se um pipetador para elevar o nível da amostra acima do ponto A, em seguida, retirou-se o pipetador permitindo a amostra percorrer livremente até o ponto A. Ao passar por A disparou-se um cronômetro que foi cessado assim que o nível da amostra ultrapassou o ponto B determinando o tempo de escorrimento da amostra, como observado na Figura 3.7.

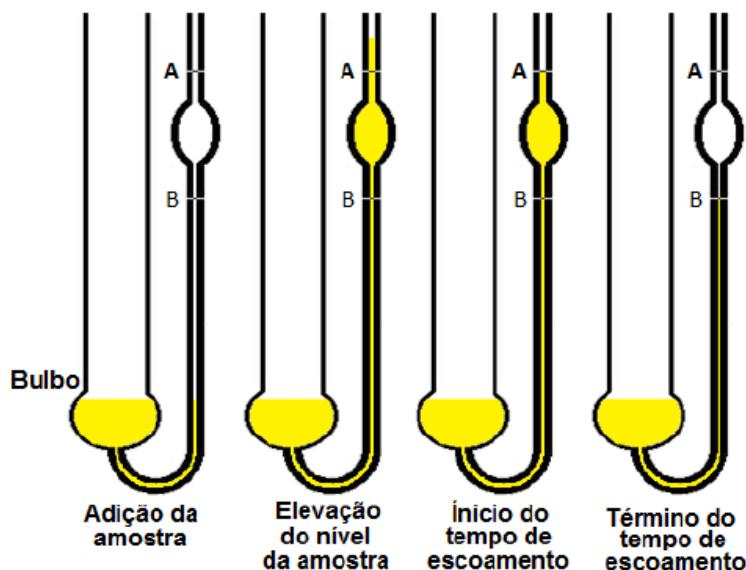


Figura 3.7 Esquema da análise de viscosidade em viscosímetro de Ostwald.

Após a determinação do tempo de escoamento do óleo padrão, realizou-se a determinação do tempo de escoamento da amostra e sua viscosidade cinemática.

3.6. Determinação do índice de saponificação:

Pesou-se dois gramas de amostra em um erlenmeyer de 250,00 mL. Adicionou, com auxilio de uma bureta, 20,0 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio preparada previamente depois de pesar 4,0 gramas de KOH transferiu para um balão volumétrico de 100,00 mL de capacidade e completou com água destilada. O erlenmeyer foi adaptado em aquecimento por refluxo. Aqueceu-se o líquido em ebulação brando por meia hora, aguardou o solução resfriar e, posteriormente adicionou duas gotas de fenolftaleína alcoólica a 1,0% e titulou com HCl 0,5 molL⁻¹ até o desaparecimento da coloração rósea.

Realizou-se o mesmo procedimento descrito acima para uma branco à ser utilizado nos cálculos. A diferença entre os números de mL de ácido gastos nas duas titulações é equivalente à quantidade de KOH gasto na saponificação. Realizou-se os experimentos em triplicata.

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{28,0 f (V_2 - V_1)}{P} \quad (2)$$

onde,

V₁ = volume gasto na titulação da amostra

V₂ = volume gasto na titulação do branco

f = fator da solução de HCl 0,5 mol L⁻¹

28 = equivalente grama de KOH

P = massa em miligramas da amostra

3.7. Determinação da densidade

Para determinação da densidade das amostras foi feita previamente a calibração do picnômetro, de acordo com o seguinte procedimento:

Manteve-se a água destilada em equilíbrio térmico com a temperatura ambiente e em seguida, foi medida sua temperatura.

A diferença entre essa massa do picnômetro cheio e a massa do picnômetro vazio permitiu determinar a massa de água contida no picnômetro e por meio da densidade determinou-se o volume do picnômetro.

$$V_{\text{picnômetro}} = \frac{\Delta m}{\rho} \quad (3)$$

Observação: Δm = Diferença de massa entre o Picnômetro cheio de água e vazio.

ρ = densidade da água.

As densidades das amostras foram termostatizadas a uma temperatura de 20 °C. Adicionou-se ao picnômetro, a amostra de óleo cuidadosamente pelas paredes para prevenir a formação de bolhas de ar. O picnômetro juntamente com a amostra foi colocada em banho-maria na temperatura de 20 °C. Conservou o conjunto imerso na água e esperou atingir a temperatura acima especificada por 20 minutos. Retirou-o do banho, pesou e calculou a densidade utilizando a seguinte fórmula. Todo o procedimento foi feito em triplicata para cada amostra.

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \quad (4)$$

densidade relativa = $m_1 - m_2 / m_3$

m_1 = massa do picnômetro contendo o óleo

m_2 = massa do picnômetro vazio

m_3 = massa da água à temperatura proposta

3.8. Determinação da estabilidade à oxidação

A determinação da estabilidade à oxidação foi realizada de acordo o método EN 14112. O procedimento de limpeza dos frascos e tubos do Rancimat utilizado foi criterioso para se evitar interferentes. As amostras foram analisadas sem nenhuma adição de antioxidantes. Realizaram-se as análises no equipamento Rancimat, modelo 873, em temperatura de 110,0 °C e taxa de insuflação de ar de 10,0 L h⁻¹. Foram pesados 3,0 g de amostras e a oxidação foi realizada pela passagem de ar através da amostra analisada sob temperatura constante. Coletaram-se os produtos voláteis dispersos no ar em água deionizada. A determinação dos produtos voláteis se deu pela mudança da condutividade elétrica da água. Os compostos gerados se apresentaram por uma curva em que o período de indução pode ser calculado usando a intersecção da tangente de inclinação e a tangente nivelada à curva. O esquema básico de funcionamento do Rancimat conforme ilustrado na Figura

3.8 consiste na passagem de fluxo de ar através da amostra mantida sob aquecimento constante.

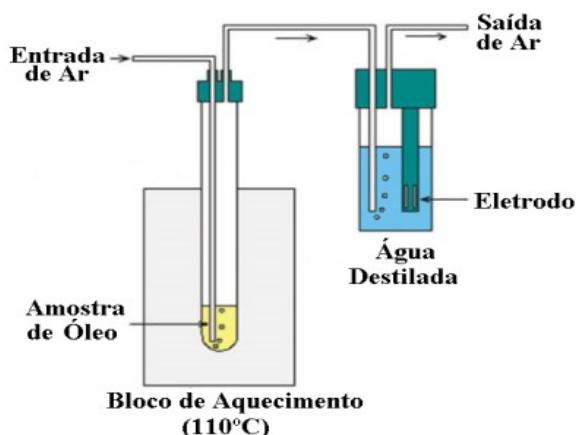


Figura 3.8: Esquema do processo Racimat 873 - Metrohm

3.9. Determinação do teor de água

A determinação dos teores de água foi realizada com base no método de Karl Fisher conforme NBR 11348-05 descrito pela ABNT.

Em um erlenmeyer de 250,00 mL de capacidade adicionou-se 40,00 mL de clorofórmio. O sistema foi fechado com tampa adaptada a uma bureta de 25,00 mL, agitação magnética suave, e medidor potenciométrico. O circuito indicador foi ligado e ajustado o potenciômetro de modo a se obter uma ponto de referencia com uma circulação estável de corrente de eletrodo. Adicionou-se reagente de Karl Fisher (padronizado) em quantidades apropriadas ao solvente, de modo a causar um deflexão no medidor potenciométrico em relação ao ponto de referencia, posicionando-se em um segundo ponto de referencia, o qual será utilizado como ponto final. Adicionou-se cuidadosamente ao erlenmeyer 2,00 g e titulou com reagente de karl Fisher padronizado até o ponto final.

Observação: É importante tampar o tubo de entrada da amostra o mais rápido possível, para evitar a absorção de umidade da atmosfera. Os resultados numéricos foram determinados pelo seguinte cálculo:

$$E_{KF} = \frac{5,6 V_{KF} 100}{m_a} \quad (5)$$

E_{KF} = Equivalente em água do reagente de Karl Fisher, em mg mL⁻¹

5,6 = massa de água padronizada para cada 1,00 mL de reagente de Karl Fischer

V_{KF} = Volume de reagente de Karl Fisher padronizado gasto na titulação

m_a = massa da amostra de óleo em g.

3.10. Determinação do índice de peróxido

Este método determina todas as substâncias em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação das cadeias dos ácidos graxos. Contudo, qualquer variação no procedimento do teste pode alterar o resultado da análise.

Para a análise utilizou-se um aparelho de titulação automática da Metrohm Pensalab chamado Titrino Plus 848, o qual foi preparado com uma solução de tiosulfato 0,10 mol.L⁻¹ padronizado com dicromato de potássio, sendo que o ponto final da determinação é dado por um eletrodo potenciométrico de platina.

O preparo da solução a ser titulada é feito pesando 5,00 g da amostra em um bêquer de 100,00 mL. Adicionou-se 30,00 mL de uma solução na proporção 3:2 (%v/v) de ácido acético:clorofórmio, respectivamente, e agitou-se até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,50 mL da solução saturada de KI e deixou-se em repouso ao abrigo da luz por exatamente 1 minuto. Acrescentou-se 30,0 mL de água e então colocou-se a amostra no titulador automático sob agitação constante e inseriu-se o valor da massa da amostra utilizada no local especificado pelo programa do aparelho.

Para eliminar a influência de possíveis interferentes nos reagentes foi feito o branco da análise do mesmo modo previamente citado, porém, sem a adição da amostra.

O resultado foi dado pelo próprio aparelho o qual através da segunda derivada da curva gerada determinou o ponto final da titulação.

3.11. Determinação do resíduo de carbono

Primeiramente, o cadinho de porcelana foi aquecido em uma mufla a 550 °C mantendo-o assim por no mínimo 1,0 hora. Desligou-se a mufla e aguardou-se até que a mufla resfriasse à temperatura ambiente. Após o resfriamento da mufla, o cadinho foi transferido para um dessecador utilizando uma garra metálica, e após 1,0 hora no dessecador, o mesmo foi pesado e a massa inicial foi determinada. Posteriormente, adicionou-se ao cadinho 50,00 g da amostra e retornou-o à mufla a fim de realizar outro aquecimento à 550 °C, mantendo-o até a carbonização de todo o material. Após a carbonização, desligou-se a mufla e aguardou-se o resfriamento do aparelho.

O cadinho foi transferido para um dessecador, mantendo-o ali por mais 1,0 hora, sendo, em seguida pesado determinando a massa final.

3.12. Determinação do glicerol livre

Inicialmente separou-se uma amostra de 3,00 g de biodiesel em um funil de separação de 500 mL. Adicionou-se 20,0 mL de água destilada e 0,50 mL de ácido sulfúrico concentrado, agitou-se para homogeneizar a solução e deixou-se em repouso até a separação das duas fases. A fase mais densa (mais clara) foi retirada do funil de separação e colocada em um erlenmeyer de 250,0 mL.

A glicerol livre foi determinada com a solução retirada do funil de separação. Adicionou-se 50 mL de solução de periodato de sódio 5,50 g L⁻¹ deixando em repouso por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 4,00 g de bicarbonato de sódio e 1,50 g de iodeto de potássio, agitando para homogeneizar. Essa solução foi titulada com arsenito de sódio de concentração aproximada de 0,10 mol L⁻¹ até a coloração ficar um pouco mais clara. Em seguida adicionou-se 3 gotas de solução de amido, continuou-se a titulação até a viragem do analito, ou seja, quando a solução estava incolor.

3.13. Cromatografia de camada delgada

A cromatografia em camada delgada (CCD^{**}) é uma técnica de adsorção líquido-sólido. Nesse caso, a separação se dá pela diferença de afinidade dos componentes de uma mistura pela fase estacionária.

A CCD^{**} é uma técnica utilizada na separação dos diferentes constituintes de uma amostra, empregando um solvente ou uma mistura de solventes adequados.

Para a execução das análises empregou-se uma mistura de solventes eficientes na caracterização de óleos vegetais e seus ésteres [8]. Essa mistura consiste em hexano:acetato de etila:ácido acético na proporção volumétrica 100 : 5,5 : 2,8.

A Figura 3.9 ilustra o processo realizado, foi utilizado uma placa de sílica comercial Alugram® SIL G 20 cm x 20 cm x 0,20 mm da marca Macherey-Nagel, da qual retirou-se placas menores de aproximadamente 10 cm x 4 cm x 0,20 mm nas quais foram impregnadas utilizando um capilar de vidro a fim de conseguir mínimas adições de amostras a cerca de 1cm da base da placa em linha horizontal com espaçamento aproximado de 0,75 cm. Após a conclusão da inserção das amostras a placa foi transferida para uma cuba de base quadrada de lado 4,0 cm, contendo cerca de 3,00 mL da mistura do solvente de arraste onde ocorreu a percolação do solvente pela placa até a distância de cerca de 1,0 cm da borda superior.

Percolado o solvente, a placa foi retirada da cuba para que ocorresse a secagem da placa e posterior verificação dos resultados, na placa de sílica, utilizando uma cuba contendo cristais de iodo, sendo revelados os diferentes constituintes devido à presença de sinais cromatográficos de coloração escura nas placas, conforme a para as verificações e monitoramentos por cromatografia de camada delgada variou-se os volumes dos solventes hexano, acetato de etila e ácido acético até serem encontradas as quantidades de proporções em volumes adequadas para a visualização dos analitos.

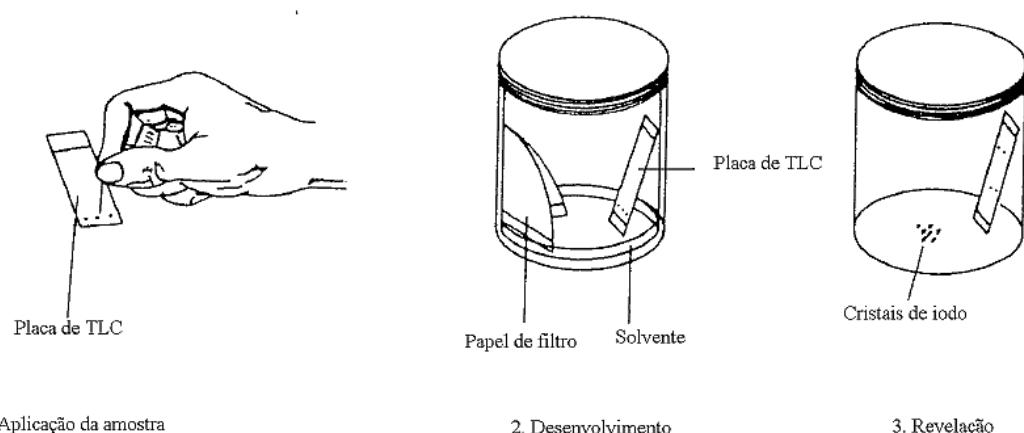


Figura 3.9: (1) Aplicação da amostra na cromatoplaca (2) Eluição de uma placa cromatográfica;(3) Revelação de uma placa cromatográfica em cuba de iodo

A Figura 3.10 mostra um cromatograma obtido por CCD^{**} que ilustra a separação dos componentes de suas respectivas amostras do óleo de Macaúba (OM) antes da reação de transesterificação e após a reação de transesterificação, biodiesel de Macaúba (BM) pela diferença entre ambos, podemos comprovar que ocorreu a reação de transesterificação. Por ser um método simples, rápido, visual e econômico, a CCD^{**} é a técnica predominantemente escolhida para o acompanhamento de reações orgânicas, sendo também muito utilizada para a purificação de substâncias e para a identificação de frações coletadas em cromatografia líquida clássica.

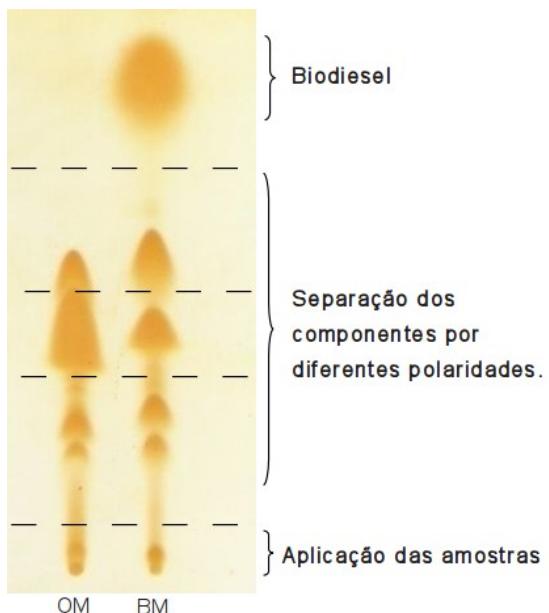


Figura 3.10: Amostra um cromatograma obtido por CCD^{**} no qual se pode observar e OM (óleo Macaúba) e BM (biodiesel Macaúba).

3.14. Estudo da secagem do óleo de Macaúba

O óleo de Macaúba bruto foi previamente submetido à análise do teor de umidade de água do óleo *in natura* pelo método de Karl Fischer, usando aparelho titulador automático Karl Fischer 831 da Metrohm-Pensalab. Os materiais secantes: sílica, sulfato de magnésio, sulfato de sódio e cloreto de cálcio, foram deixados na estufa a temperatura de 100 °C, durante 5 horas, para garantir que todo o material estivesse seco. Preparou-se em frascos devidamente secos e lacrados, sem de qualquer comunicação com o meio externo, a fim de se evitar umidade e precavendo-se de

resultados passíveis de erro. Pesou-se o óleo de Macaúba e em seguida o valor pesado do material secante foi referente a 10,0% em relação a massa do óleo. Lacerrou-se os frascos e estes foram deixados sob agitação durante 120 minutos. Após agitação, aguardou 24 horas para que o material secante decantasse. Em seguida foi realizada a análise do teor de umidade restante do óleo após sua secagem, novamente pelo método de Karl Fischer.

3.15. Análise Térmica

A avaliação termogravimétrica das amostras de óleo e seus respectivos biodiesel, com massa de aproximadamente 5,00 mg. A análise foi feitas no equipamento: Shimadzu modelo DTG-60H, no intervalo de temperatura de 25 °C a 600 °C, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo constante 50mL/min, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4. Resultados

4.1. Caracterização dos óleos da Macaúba: amêndoа e mesocarpo

Devido ao trabalho artesanal da extração do óleo de Macaúba, este apresentou baixa qualidade, ou seja, alguns parâmetros que indicam o estado de degradação do material conforme pode ser visto na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros físico-químicos do óleo amêndoas Macaúba (OAM), óleo de mesocarpo Macaúba (OMM).

Propriedades Físico-químicas	Unidades	OAM	OMM
Índice de Acidez	mg KOH/g amostra	4,16 (\pm 0,11)	78,2 (\pm 1,3)
Índice de Saponificação	g KOH/100g	192,7 (\pm 1,7)	215,3 (\pm 1,9)
Massa específica 20 °C	kg m ⁻³	921,0 (\pm 1,0)	919,0 (\pm 1,5)
Índice de Peróxido	m _{eq} kg ⁻¹	0,20 (\pm 0,09)	8,05 (\pm 0,07)
Viscosidade Cinemática	Mm ² s ⁻¹ (cSt)	28,0 (\pm 1,2)	52,0 (\pm 1,7)
Teor de Umidade	mg kg ⁻¹	1,99 (\pm 2,69)	6,04 (\pm 1,98)
Estabilidade a Oxidação	horas	12,00 (\pm 1,00)	1,48 (\pm 0,90)

A análise físico-química do óleo utilizado para a produção de biodiesel é importante para atestar a sua qualidade, pois, é através destes resultados que se estabelece a técnica que será utilizada na sua produção, e se há ou não a necessidade do uso de um pré-tratamento da matéria prima.

O índice de acidez é um dos dados mais importantes para avaliação do estado de conservação da matéria prima. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é um forte indício da presença de ácidos graxos livres. A acidez observada para o óleo de amêndoas foi 4,16 mg KOH/g óleo, já para o mesocarpo a acidez encontrada foi de 78,20 mg KOH/g óleo, este último apresentou um índice de acidez elevado quando comparado a óleos refinados comerciais, por exemplo o óleo de soja que possui índice de acidez próximo a 0,1 mgKOH/g. Este parâmetro é portanto, um dos mais importantes para se avaliar qual rota reacional deve ser adotada na transesterificação.

O índice de saponificação dos glicerídeos neutros varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes do óleo. Quanto menor a massa molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação. O índice de saponificação determinado para o óleo de Macaúba amêndoas e mesocarpo foram respectivamente, 192,7 e 215,3 mg KOH/g(óleo).

Os valores de massa específica foram de 921,0 kg m⁻³ para os óleos do mesocarpo e de 919,0 kg m⁻³ para o óleo de amêndoas. As massas específicas determinadas para os óleos dos mesocarpos e das amêndoas de Macaúba encontram-se próximas às massas específicas relativas (20 °C/20 °C) dos óleos de soja refinado (914-922) kg m⁻³ e babaçu refinado (918-921) kg m⁻³ estabelecida pela

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Um dos meios mais comumente utilizados para se inferir sobre a susceptibilidade de um determinado óleo à oxidação é a avaliação de seu índice de peróxido. Este revela o número de insaturações de uma determinada amostra, sendo este um valor constituinte de um dos parâmetros de identidade dos óleos vegetais [37].

Para o óleo obtido das amêndoas da Macaúba os valores para o índice de peróxido foram de $0,20 \text{ m}_{\text{eq}} \text{ kg}^{-1}$ amostra. Estes resultados demonstraram que o índice de peróxido no óleo de amêndoas atende satisfatoriamente ao índice estabelecido pela ANVISA para óleos com qualidade de refino, que deve ter um valor máximo de $10,0 \text{ m}_{\text{eq}} \text{ kg}^{-1}$. Para as amostras de óleo de mesocarpo foram encontrados valores de $8,05 \text{ m}_{\text{eq}} \text{ kg}^{-1}$, sendo que tais resultados são compreendidos uma vez que o óleo do mesocarpo sofre ações intempéricas.

Os resultados demonstraram que as características do óleo da amêndoas Macaúba apresentaram valores reduzidos para o índice de peróxido indicando uma pequena quantidade de substância passível de oxidação pelo iodo, nesta análise percebe-se a importante função do endocarpo lenhoso na proteção natural das amêndoas.

Para a viscosidade cinemática a $40,0^{\circ}\text{C}$ dos óleos da Macaúba, observou que mesocarpo ($52 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) apresentou maior valor em relação ao óleo da amêndoas ($28,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) e estes, ao serem comparados com o óleo de soja comercial ($38,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$), o óleo de amêndoas teve o melhor resultado. Este fato sugere que o óleo de amêndoas apresentará melhor miscibilidade dos reagentes e do catalisador na síntese do biodiesel, pois para óleos que possuem viscosidades elevadas necessita-se de uma agitação intensa principalmente no inicio da reação.

Devido ao processo de extração empregado, o óleo de Macaúba apresentou altos conteúdos de água, o que pode favorecer reações de hidrólise dos triglicerídeos, transformando-os em ácidos graxos livres, o que contribui para o aumento do índice de acidez, diminuindo a estabilidade à oxidação do óleo através da rancidez hidrolítica [59]. O índice de acidez e o teor de água dos óleos de Macaúba representam características que indicam o estado de degradação e umidade atuais dos óleos. Com o intuito de diminuir o percentual de água no óleo da Macaúba, este foi submetido a secagem com cloreto de cálcio anidro por 1 h.

A análise do óleo demonstra que o óleo bruto não apresenta grande estabilidade à oxidação podendo sofrer alterações drásticas conforme o tempo que o mesmo ficar armazenado antes de ser utilizado no processo de transesterificação.

As diferenças dos resultados encontrados nas análises físico-químicas tanto do óleo do mesocarpo quanto da amêndoas se devem principalmente a presença do endocarpo lenhoso, o qual

protege a amêndoа, evidenciando que fatores externos contribuem para o aumento do índice de acidez e o teor de água do mesocarpo

4.2. Análise da Cromatografia de Camada Delgada

Foram obtidos de forma qualitativa a cromatografia de camada delgada das amostras para biodiesel metílico e etílico, tanto do óleo de amêndoа via catálise básica quanto da polpa via catálise dupla, se verificar a conversão reacional dos triglicerídeos em biodiesel. Os resultados para a CCD** estão descritos na Figura 4.1 e Figura 4.2.

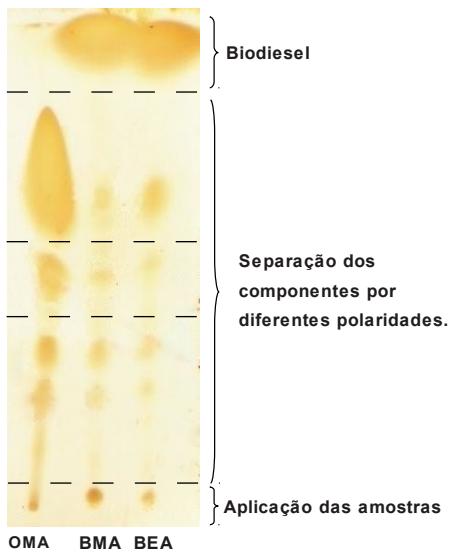


Figura 4.1: Cromatograma das amostras de OAM (óleo amêndoа Macaúba), BMA (biodiesel metílico amêndoа) e BEA (biodiesel etílico amêndoа).

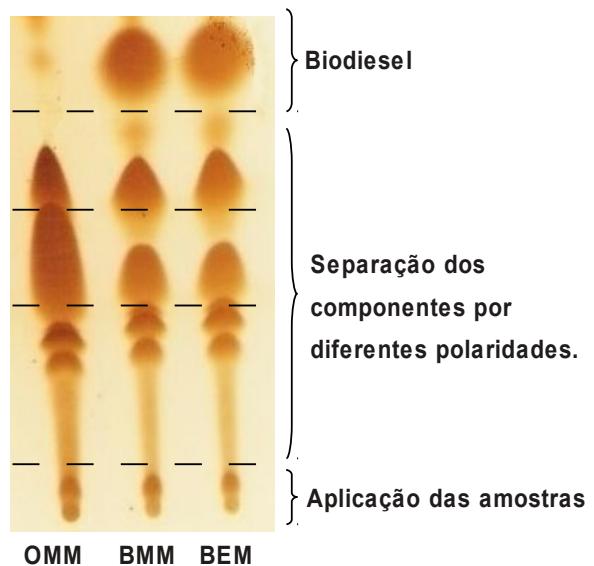


Figura 4.2 : Cromatograma das amostras de OMM (Óleo mesocarpo Macaúba), BMA (biodiesel metílico mesocarpo) e BEM (biodiesel etílico mesocarpo).

Pelas Figura 4.1 e Figura 4.2, pode-se dizer que houve a reação química de transesterificação, uma vez que, antes de ocorrer a reação não havia sinal na região dos ésteres alquílicos e após a reação verificou-se o surgimento destes sinais, ou seja, a formação dos biodiesels. Já os sinais analíticos restantes podem estar associados as impurezas, coprodutos da reação e até mesmo aos materiais de partida que não reagiram, e produtos intermediários como por exemplo glicerol, ácidos graxos livres, álcool, mono, di e triglicerídeos, nota-se que estes materiais foram separados pela diferença de polaridade e tamanho da cadeia.

4.3. Caracterização dos biodiesels metílico e etílico obtidos a partir da amêndoia da Macaúba

Devido a facilidade de se produzir o biodiesel, um grande problema que vem sendo enfrentado não é a sua produção mais sim a certificação de sua qualidade uma vez que produzi-lo de modo a se encaixar perfeitamente em todos os parâmetros da ANP. Dessa forma, a pesquisa voltada para o enquadramento do biodiesel nas normas específicas, vem avançando cada dia mais. Pois só assim, conseguiremos obter o produto de interesse, utilizando da melhor forma a grande biodiversidade do Brasil.

Sabe-se que o biodiesel produzido de diferentes oleaginosas produz biocombustíveis de diferentes propriedades físico-químicas e oxidativas, do mesmo modo óleos vegetais também sofrem a mesma oxidação que é advinda da presença de substâncias oxidantes e pró-oxidantes como teor de água, presença de oxigênio, peróxidos, hidroperóxidos e metais. Apesar do crescimento na produção, o comportamento do biodiesel frente às diversas condições de cultivo e armazenamento ainda não são totalmente compreendidas, se fazendo necessários muitos estudos a respeito de suas propriedades físico-químicas, oxidativas, entre outras. [6].

O procedimento reacional catalítico para a produção de biodiesel é estabelecido de acordo com as características físico-químicas do óleo vegetal. Para os óleos de Macaúba foram analisadas as seguintes propriedades físico-químicas: índice acidez, índice de saponificação, massa específica a 20 °C, índice de peróxido, viscosidade cinemática 40 °C, teor de umidade, estabilidade à oxidação a 110 °C, resíduo de carbono e glicerol livre.

Após obter as características físico-químicas dos óleos de Macaúba, foram obtidos o biodiesel metílico e etílico, tanto do óleo de amêndoia via catalise básica quanto da polpa via catálise dupla, e suas análises físico-químicas estão descritas na Tabela 4.2 e Tabela 4.3.

Tabela 4.2: Parâmetros físico-químicos do biodiesel metílico Amêndoa (BMA), biodiesel etílico Amêndoa (BEA), obtidos via catálise básica.

Propriedades Físico-químicas	Unidades	BMA	BEA	Limites ANP
Índice Acidez	mg KOH/g	0,33 ($\pm 0,02$)	0,54 ($\pm 0,06$)	Máx. 0,80
Índice de Saponificação	g KOH/100g	52,98 ($\pm 1,08$)	58,37 ($\pm 3,35$)	—
Massa específica	kg.m ⁻³	920,0 ($\pm 1,3$)	930,0 ($\pm 2,8$)	850,0~900,0
Índice de Peróxido	m _{eq} kg ⁻¹	0,24 ($\pm 0,02$)	0,37 ($\pm 0,05$)	—
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	4,00 ($\pm 0,14$)	5,02 ($\pm 0,03$)	3,00 ~ 6,00
Teor de Umidade	%	0,06 ($\pm 0,03$)	0,08 ($\pm 0,04$)	—
Estabilidade à Oxidação	horas	3,00 ($\pm 0,04$)	2,92 ($\pm 0,05$)	Mín. 6,00
Resíduo de carbono	% m/m	0,02 ($\pm 0,02$)	0,03 ($\pm 0,02$)	Máx. 0,05
glicerol Livre	% m/m	0,02 ($\pm 0,04$)	0,03 ($\pm 0,06$)	Máx. 0,20

4.4. Caracterização dos biodieseis metílico e etílico obtidos a partir do mesocarpo da Macaúba

Para produzir o biodiesel metílico do mesocarpo por catalise dupla, realizou-se uma primeira etapa baseada na catálise ácida, com o intuito de converter os ácidos graxos em ésteres alquílicos, reduzindo assim a acidez do óleo vegetal tornando-o apto a ser transesterificado a partir de catálise alcalina, garantindo uma maior conversão dos triglicerídeos em ésteres alquílicos, obtendo um biodiesel de qualidade a partir de uma matéria prima qualquer, independente do teor de ácidos graxos que apresente.

Tabela 4.3: Parâmetros físico-químicos do biodiesel metílico mesocarpo (BMM), biodiesel etílico mesocarpo(BEM), obtidos via catálise dupla.

Propriedades Físico-Químicas	Unidades	BMM	BEM	Limites ANP
Índice Acidez	mg KOH/g	2,75 ($\pm 0,64$)	2,64 ($\pm 0,10$)	Máx. 0,800
Índice de Saponificação	g KOH/100g	159,2 ($\pm 1,9$)	161,9 ($\pm 2,2$)	—
Massa específica	kg.m ⁻³	870,0 ($\pm 0,7$)	880,0 ($\pm 1,0$)	850,0~900,0
Índice de Peróxido	m _{eq} kg ⁻¹	10,5 ($\pm 0,4$)	11,4 ($\pm 0,7$)	—
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	5,90 ($\pm 0,29$)	6,10 ($\pm 0,28$)	3,00 ~ 6,00
Teor de Umidade	%	0,70 ($\pm 0,13$)	1,13 ± (0,28)	—
Estabilidade à Oxidação	à horas	0,91 ($\pm 0,07$)	0,89 ($\pm 0,03$)	Mín. 6,00
Resíduo de carbono	% m/m	0,027 ($\pm 0,019$)	0,034 ($\pm 0,018$)	Máx. 0,050
glicerol Livre	% m/m	0,03 ($\pm 0,05$)	0,03 ($\pm 0,09$)	Máx. 0,20

4.5. Análise da caracterização físico-química dos biodiesels da amêndoа e mesocarpo da Macaúba

O índice de acidez compreende uma das análises mais importantes na caracterização do óleo e do biodiesel, uma vez que elevada acidez dificulta a reação de transesterificação, e pode provocar corrosão no motor e/ou deterioração do biocombustível. Apenas os biodiesels metílico (0,33 mgKOH/g) e etílico da amêndoа (0,54 mgKOH/g) apresentaram o índice de acidez dentro do limite estabelecido pela ANP (0,80 mgKOH/g), porém este fato não foi observado no biodiesel metílico (2,75 mgKOH/g) e etílico (2,64 mgKOH/g) do mesocarpo, mesmo utilizando dois processos de transesterificação (catálise ácida em seguida catálise básica). Neste caso, uma possível solução para se diminuir o índice de acidez, seria submeter o biodiesel a mais uma etapa de transesterificado via catálise ácida, com o intuito de esterificar os ácidos graxos ainda presentes no meio.

Para o biodiesel não existe especificação para a propriedade índice de saponificação e os valores encontrados no biodiesel da amêndoа metílico e etílico foram respectivamente: 52,98 g KOH/100g e 58,37 g KOH/100 g.

O índice de saponificação encontrados para os biodieseis do mesocarpo metílico (159,23 g KOH/100g) e etílico (161,99 g KOH/100g), concordam com os altos valores encontrados também para o óleo, uma vez que, óleos com altos índices de saponificação produzem biodieseis com altos índices de saponificação.

Dependendo da técnica empregada no processo de transesterificação poderá ocorrer reações de saponificação em paralelo diminuindo o rendimento reacional. Reações de saponificação também podem ocorrer em períodos de estocagem e durante seu transporte, devido a processos ineficientes de purificação, restando no meio água, ácidos graxos livres e/ou catalisadores. Para se evitar tal problema deve-se garantir o processo de purificação e de secagem do produto.

O conhecimento da massa específica de um combustível permite avaliar o funcionamento das bombas injetoras nos motores. Estas bombas dosam o volume de combustível injetado. A variação nesta quantidade pode provocar variações na relação de massas ar/combustível aumentando os teores de gases poluentes devido a ocorrência de reações incompletas. A massa específica dos biodieseis derivados da amêndoа (Tabela 4.2)apresentaram valores dentro dos limites estabelecidos pela ANP, em uma faixa de valores entre 850,0 e 900,0 kg.m⁻³. Já os biodiesel derivados do mesocarpo (Tabela 4.3) conferiram valores acima do permitido pela especificação, sendo necessário investigar métodos para que se enquadre o produto dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

A massa específica do biodiesel etílico tanto da amêndoа quanto do mesocarpo foram maiores do que o biodiesel metílico da amêndoа e do mesocarpo, sendo que esta diferença de densidade entre o biodiesel metílico e etílico, está diretamente ligada com a estrutura molecular. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica, maior será a massa específica, porém, este valor diminui com o aumento do número de insaturações. De maneira geral, o biodiesel apresenta maior massa específica que o diesel mineral.

Apesar do índice de peróxido não ser especificado nas normas ANP, vêm se mostrando um objeto de estudo interessante, uma vez que a reação de oxidação é muitas vezes iniciada por substâncias provenientes de oxidação dos triglicerídeos, pronunciado por exemplo em período de estocagem do produto. O resultado verificado para o biodiesel metílico e etílico da amêndoа, podem ser considerados satisfatórios quando comparados aos limites especificados para os óleos considerados refinados (índice de peróxido máximo 10,0 m_{eq} kg⁻¹, conforme Resolução nº 482 de 09/99 da ANVISA).

Já o índice de peróxido do biodiesel metílico e etílico do mesocarpo foram 10,51 e 11,36 m_{eq} kg⁻¹, respectivamente, os quais estão acima da especificação adotada pela ANVISA, demonstrando que o biodiesel do mesocarpo, bem como seu óleo, já encontravam em estágio avançado de degradação, esses valores podem estar associados as condições reacionais das duas etapas as quais o óleo foi submetido, como por exemplo: tempos de reação, altas temperaturas e catalisador fortemente oxidantes.

A viscosidade bem como a massa específica do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido a diminuição da eficiência de atomização, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor. Os biodiesels derivados do mesocarpo conferiram valores maiores que os biodiesels derivados da amêndoaa, fato observado desde a caracterização do material de partida (óleo).Os valores da viscosidade cinemática tanto no biodiesel da amêndoaa metílico (4,00 mm² s⁻¹) quanto no etílico (5,00 mm² s⁻¹) apresentaram valores dentro dos limites da ANP (3,0 – 6,0 mm² s⁻¹). Já o biodiesel metílico (5,9 mm² s⁻¹) e etílico (6,1 mm² s⁻¹) do mesocarpo conferiram valores próximos do limite superior permitido pela ANP, uma solução para o biodiesel do mesocarpo que apresentou fora dos limites estabelecidos é submeter o material a mais uma etapa de transesterificação com o intuito de converter maior quantidade de triglicerídeos em ésteres alquílicos. A diminuição da viscosidade comprova que realmente houve a reação de transesterificação, uma vez que a transesterificação converte triglicerídeos em ésteres metílicos ou etílicos e reduz a massa molecular a aproximadamente um terço do inicial, diminuindo o valor de viscosidade de óleos vegetais por um fator de cerca de oito[60].

A cor do biocombustível é uma característica físico-química que pode indicar alterações no combustível podendo ainda estar associadas a contaminações, degradações por estocagem prolongada, e problemas no processo de produção. A cor e o odor do óleo variam devido a origem e as formas de extração.

Para a análise do teor de umidade todos as amostras de biodiesel tanto da amêndoaa quanto do mesocarpo tiveram baixos valores, devido ao processo prévio de secagem dos óleos, garantindo assim, menor interferência na reação, e maior qualidade do produto final. Elevados teores de umidade e produtos sedimentados presentes nos biocombustíveis podem acelerar os processos de deterioração, saturar os sistemas filtrantes e prejudicar as reações de combustão.

Outro parâmetro de relevante importância é a estabilidade à oxidação, pois se trata de uma análise que envolve a deterioração do biocombustível. A não determinação desta propriedade pode ocasionar diversos problemas para o biodiesel, tais como, a perda dos parâmetros de qualidade, bem

como a formação de borras e depósitos dentro de tanques de armazenamento ou dentro da própria câmara de combustão, em virtude da degradação acelerada do produto.

A oxidação do biodiesel ocorre quando o composto é exposto ao ar ou água podendo assim alterar as propriedades químicas do combustível. Essa análise determina a estabilidade do produto em condições de aquecimento e exposição ao ar. Em longos períodos de estocagem a estabilidade à oxidação do combustível pode comprometer o seu funcionamento através de modificações na viscosidade, índice de acidez, índice de peróxidos, densidade e calor de combustão [6]. O uso de antioxidantes é aconselhado em casos nos quais o combustível apresenta baixa estabilidade.

O biodiesel metílico e etílico da amêndoа apresentaram baixa estabilidade à oxidação, seus resultados foram próximos a 3,00 horas e 2,92 horas, respectivamente, valores estes bem abaixo do menor limite estabelecido pela ANP, (mínimo 6 h). O biodiesel metílico e etílico do mesocarpo conferiram valores ainda piores quando comparados com a amêndoа, valores em torno de 0,91 e 0,89 horas, justificados novamente pela condições reacionais os quais foram submetidos. A análise da estabilidade à oxidação revela o prazo de validade que o produto pode ser estocado, ou seja, o limite mínimo de 6 horas é associado a um período de 1 ano de estocagem. A presença de ar, luz, presença de metais e temperaturas elevadas facilitam o processo de oxidação, para se obter produtos com melhor estabilidade à oxidação, deve-se ter maior critério na colheita dos frutos, afim de se obter a matéria prima em menor estado de degradação e também a adição de antioxidantes tornando o produto menos susceptíveis à oxidação.

Para a análise de resíduo de carbono todos os ésteres produzidos tanto da amêndoа quanto do mesocarpo conferiram valores dentro dos limites estabelecidos pela ANP (máximo 0,05% m/m), o que proporciona um combustível de qualidade. A exposição a altas temperaturas, na ausência de oxigênio, pode promover a pirólise do combustível se transformando em um resíduo rico em carbono. Ainda que isso possa ocorrer na câmara de combustão de um automóvel em funcionamento normal, a formação do mesmo resíduo é observada na região do bico injetor, o que pode causar problemas no funcionamento e, em casos mais graves, a danificação irreparável de peças internas.

Devido a baixa solubilidade da glicerol no biodiesel, a sua separação ocorre facilmente podendo ser observada nitidamente após uma etapa de decantação ou centrifugação, contudo, a utilização de alcoóis aumenta a solubilidade do glicerol junto ao biodiesel. Combustíveis com excesso de glicerol livre provocam o entupimento de filtros de combustível, deposição de glicerol nos tanques de armazenamento e consequentemente problemas na combustão do motor, além disso, a queima da glicerol gera, dentre outros compostos tóxicos, a acroleína que é um aldeído cancerígeno causador de problemas respiratórios caso seja a pessoa exposta por um longo período.

A fim de evitar a presença desses resíduos, se utiliza como forma de purificação a lavagem à quente dos ésteres metílicos promovendo um remoção eficiente da glicerol livre formada durante a transesterificação, e pode-se observar que a metodologia aplicada se mostrou adequada, pois todos os resultados estão todos em acordo com a especificação da ANP.

4.6. Estudo secagem do óleo

A presença de água e sedimentos resulta em aumento de acidez, no biodiesel com acidez elevada o mesmo torna-se corrosivo, existindo uma correlação entre o numero de acidez e a corrosividade nos motores, tornando-o impróprio para fins carburantes. O processo de extração do óleo para a produção de biodiesel vem acompanhado de indesejada quantidade de água, o que reflete na qualidade do biodiesel produzido pois, a presença de umidade favorece a rápida degradação e consequentemente seu tempo de vida durante o armazenamento, portanto, o teor de umidade é um parâmetro físico-químico que deve ser criteriosamente monitorado durante o processo de controle de qualidade.

Tomado-se como ponto de partida o óleo bruto de Macaúba com teor de água de 6.043,2 ppm percebe-se, um significativo decréscimo nos valores obtidos após análise de Karl Fischer, como mostra a Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Resultados obtidos após a secagem do óleo in natura do mesocarpo de Macaúba.

Material secante	Teor de umidade (ppm)
Sílica	4041,5
MgSO ₄	4283,9
CaCl ₂	2330,8

No caso específico os testes realizados, com óleo de Macaúba, análise comparativa do comportamento do óleo usando diversos tipos de materiais secantes: sílica, sulfato de magnésio e cloreto de cálcio, relacionando seu custo-benefício de acordo com os resultados obtidos visando o armazenamento e transporte. Os resultados são apresentados na Figura 4.3.

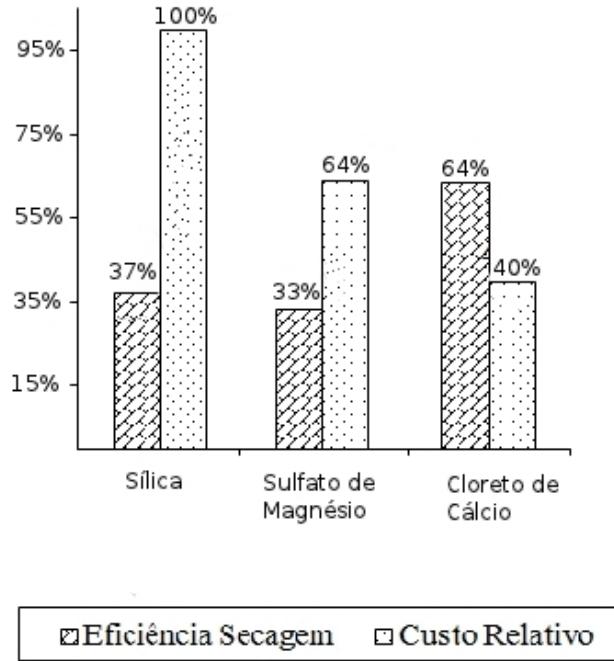


Figura 4.3: Gráfico demonstrativo da eficiência da secagem e custo relativo de cada material secante

Pela interpretação da Figura 4.3, verifica-se que a sílica e o sulfato de magnésio tiveram comportamentos semelhantes quanto ao desempenho da secagem, com valores de 37% e 33% respectivamente, no entanto o sulfato de magnésio possui o custo relativo bem menor. O cloreto de cálcio apresentou 64% de eficiência na retirada de umidade e, além disso possui o menor custo relativo, e portanto este, foi selecionado para etapa de secagem do óleo e consequentemente dos biodieselos.

4.7. Análise térmica

A avaliação do comportamento térmico do óleo da amêndoа e mesocarpo e dos seus respectivos biodieseis foi realizada utilizando-se as técnicas análises térmicas de TGA/DTA, determinou-se as estabilidades térmicas das amostras, definidas como sendo as temperaturas em que se iniciam as decomposições das mesmas.

Observa-se, por meio das curvas DTA, a sequência de eventos exotérmicos relacionados com as etapas da termodegradação das amostras registradas nas curvas TGA, onde o óleo da amêndoа (Figura 4.4) apresenta estabilidade térmica, até aproximadamente 205 °C, a partir desta temperatura, observa-se o início da degradação térmica com o primeiro estágio ocorrendo até 520,0 °C, com perda de 94,0% da massa inicial da amostra. Acima de 520,0 °C, a degradação é lenta com perda de massa igual 6,0%, atribuída à decomposição térmica dos compostos polimerizados durante o aquecimento da amostra.

As etapas de decomposição do óleo de mesocarpo (Figura 4.5), foram: a primeira no intervalo de 145,5 a 278,0 °C com 61,7% de perda de massa, a segunda no intervalo de 278,0 a 395,0 °C com 22,0% de perda de massa e a terceira no intervalo de 395,0 a 600,0 °C com a perda de massa restante, sendo atribuídas à volatilização e/ou combustão dos triacilglicerídeos. Ao comparar a fase inicial de degradação dos óleos, verificou que o óleo do mesocarpo apresentou menor estabilidade térmica, ou seja, sua degradação foi iniciada em uma temperatura menor (145,5°C), e para o óleo de amêndoа, a degradação foi iniciada em 205,0 °C, esses valores corroboram a diferença na estabilidade térmica evidenciada nas curvas TG e confirmam o estado avançado de oxidação da amostra do óleo de mesocarpo.

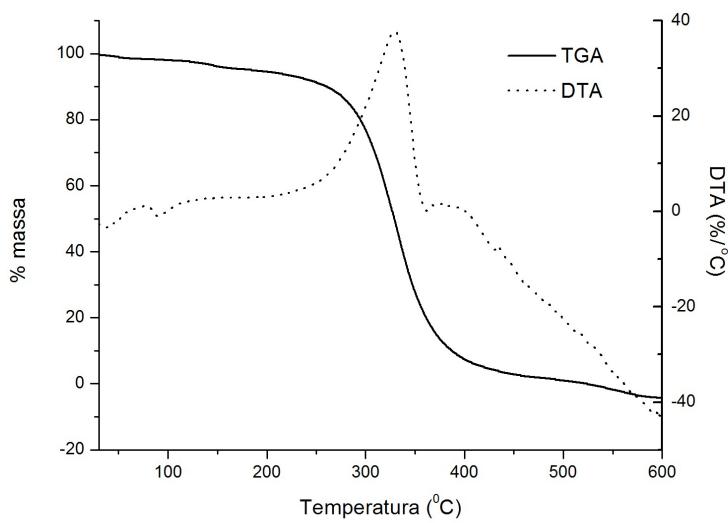


Figura 4.4: Curvas de TGA/DTA óleo amêndoа Macaúba

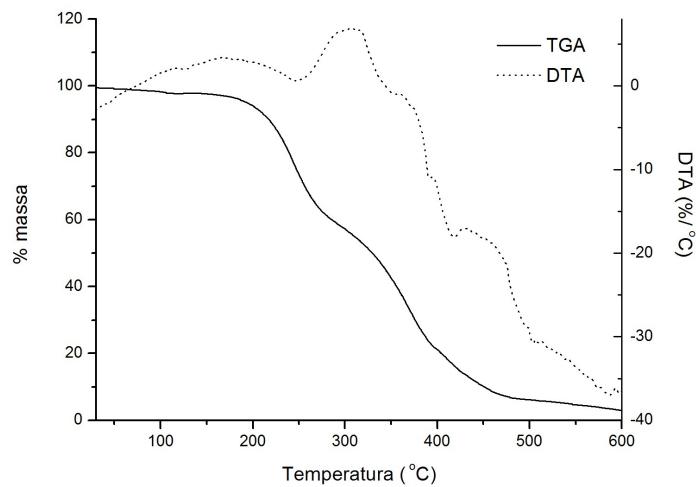


Figura 4.5: Curvas de TGA/DTA óleo mesocarpo Macaúba

As curvas TGA/DTA do biodiesel metílico e etílico da amêndoа Figura 4.6 e Figura 4.7 respectivamente, apresentaram uma única etapa de perda de massa. Para o biodiesel metílico no intervalo de 84,5 a 387,0 °C com perda de massa 97,5% e para o biodiesel etílico no intervalo de

90,00 a 333,79 °C com perda de massa 96,0%, sendo as mesmas atribuídas ao processo de volatilização e/ou decomposição dos hidrocarbonetos, ésteres metílicos e etílicos, respectivamente.

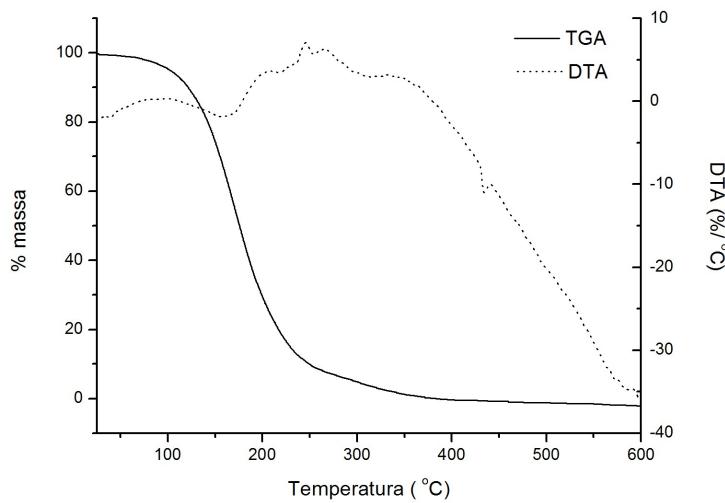


Figura 4.6: Curvas de TGA/DTA biodiesel metílico amêndoam Macaúba

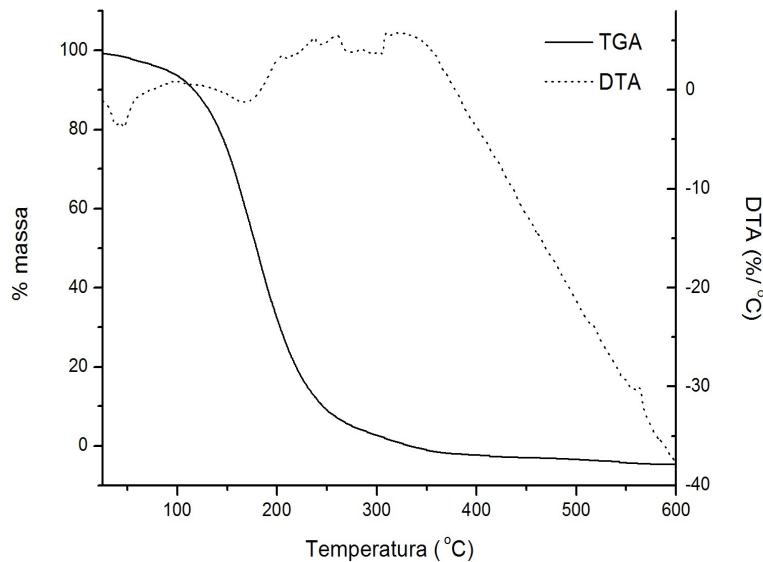


Figura 4.7: Curvas de TGA/DTA biodiesel etílico amêndoam Macaúba

A Figura 4.8 e Figura 4.9 mostram, respectivamente, as curvas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) do biodiesel metílico e etílico do mesocarpo. O biodiesel metílico

apresenta um estágio referente à decomposição principal, próximo de 100 °C, com 46% de perda de massa, o segundo ocorreu em 190°C, referente a 40% da decomposição do biodiesel e o terceiro estágio de decomposição ocorreu por volta de 400 °C referente ao triglicerídeo. A Análise de DTA mostrou dois eventos endotérmicos, o primeiro muito discreto em torno de 220 °C, sugerindo traços de glicerol e o segundo intenso em 350 °C proveniente da decomposição dos triglicerídeos [52]. Para o biodiesel etílico do mesocarpo, a termogravimetria também mostrou dois estágios de decomposição, o primeiro próximo a 150 °C, com perda mássica de 63,0% da decomposição do biodiesel, o segundo estágio de decomposição ocorreu por volta de 350 °C referente ao triglycerídeo [52].

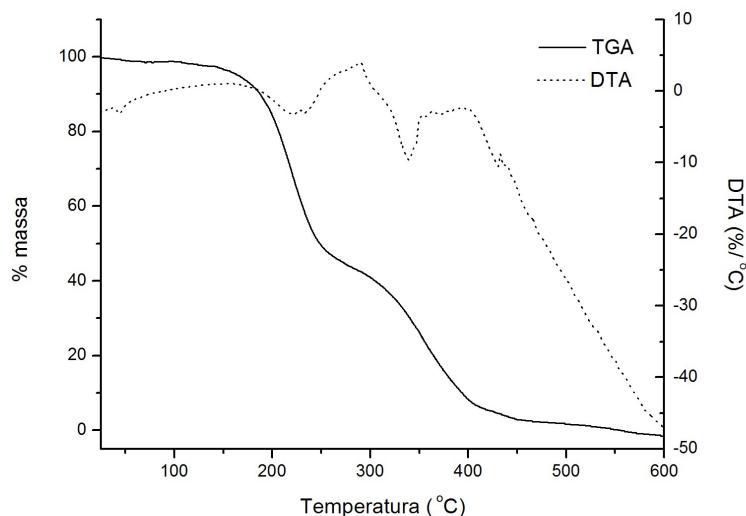


Figura 4.8: Curvas de TGA/DTA biodiesel metílico mesocarpo Macaúba

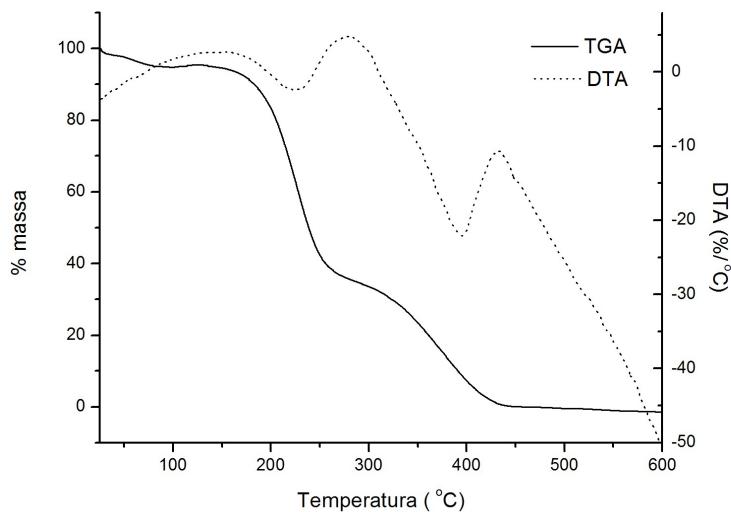


Figura 4.9: Curvas de TGA/DTA biodiesel etílico mesocarpo Macaúba

4.8. Estudo da otimização da transesterificação ácida via rota metílica.

Os relatos atuais da literatura utilizando óleos brutos e gordura animal com alto teor de ácidos graxos livres, como matérias-primas para produção de biodiesel em que etapas de pré-tratamento são geralmente necessárias para remover impurezas encontradas nos óleos e gorduras e e/ou evitar efeitos adversos na reação catalítica. Dessa forma utilizar uma matéria prima de baixo custo não é totalmente explorado por medidas adicionais de pré-tratamento deve ser realizada, que contribuem significativamente para o total custos de produção.

Os parâmetros de análise foram obtidos por meio de otimização multivariada, que consistiu em experimentos para escolha de modificadores químicos, experimentos para avaliação preliminar de variáveis (planejamento fatorial fracionário 2^{4-1}) seguido de uma metodologia de superfície de resposta (planejamento composto central). Nos experimentos foram avaliadas as melhores as condições experimentais, assim como seus efeitos simultâneos, que influenciam o rendimento da reação de transesterificação, realizou-se uma triagem entre as variáveis: tipo de catalisador, temperatura, tempo de reação e razão mássica (metanol:óleo).

Na Tabela 4.5 são mostrados todos os ensaios conforme a matriz do planejamento 2^{4-1} e os respectivos valores de rendimento para reação de transesterificação ácida via rota metílica com óleo

de mesocarpo de Macaúba, contendo índice de acidez de 93,2 mg KOH/g amostra a concentração do catalisador utilizada foi de 1,0% (m/m).

Tabela 4.5: Matriz do planejamento fatorial e os rendimentos obtidos das variáveis para análise da catálise ácida de transesterificação do óleo de mesocarpo da Macaúba.

Experimentos	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Tipo Ácido	Razão Mássica álcool:óleo	(%) Esterificação
1	60 (-)	4 (-)	HCl (-)	3,7 (-)	76,63
2	80 (+)	8 (+)	HCl (-)	3,7 (-)	79,56
3	80 (+)	4 (-)	H ₂ SO ₄ (+)	3,7 (-)	71,24
4	60 (-)	8 (+)	H ₂ SO ₄ (+)	3,7 (-)	89,65
5	80 (+)	4 (-)	HCl (-)	6,8 (+)	79,15
6	60 (-)	8 (+)	HCl (-)	6,8 (+)	94,23
7	60 (-)	4 (-)	H ₂ SO ₄ (+)	6,8 (+)	95,72
8	80 (+)	8 (+)	H ₂ SO ₄ (+)	6,8 (+)	59,89

A Figura 4.10 mostra o gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental, para o rendimento percentual de ésteres metílicos obtidos a partir do óleo do mesocarpo. O rendimento foi obtido considerando o percentual de ácidos graxos esterificados, comprovados pela diminuição do valor de índice de acidez em relação ao seu valor inicial.

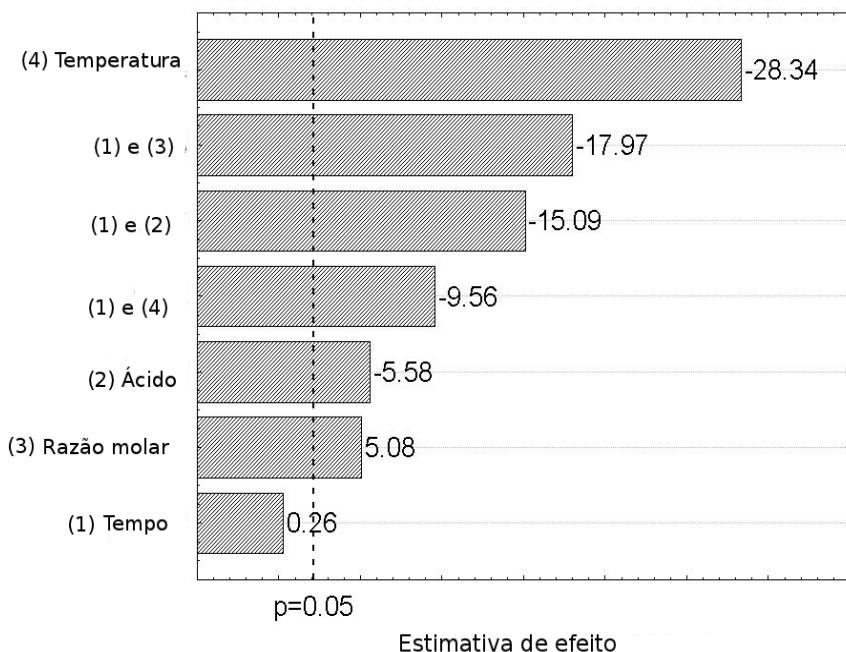


Figura 4.10: Gráfico de Pareto resultante do planejamento factorial fracionado (2^{4-1}) que avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de mesocarpo da Macaúba.

Os valores de p maiores e ou iguais a 0,05 indicam que os fatores: tempo (1), tipo de catalisador ácido (2), razão mássica metanol:óleo (3), temperatura (4) e as interações das variáveis são estatisticamente significativos a 95% de confiança. Esses parâmetros foram avaliados em nível baixo (-1) e nível alto (+1).

De acordo com o gráfico de Pareto visualizado na Figura 4.10, pode-se verificar que a temperatura (4) foi a variável que apresentou maior efeito significativo, portanto, deve ser mantida em nível baixo para se obter maior rendimento reacional. As variáveis (2) e (3) também apresentaram efeitos significativos, porém menor, em relação a variável (4), no entanto, o mesmo fato não foi observado na variável tempo (1), ou seja, esta não teve efeito significativo sobre o modelo proposto, portanto pode-se afirmar que para o processo o tempo não é uma variável que terá influência na análise fatorial.

Os efeitos de interações entre as variáveis (1) e (3), (1) e (2) e (1) e (4) foram significativos e negativos, ou seja a interação da tendência das variáveis independentes causam uma diminuição no rendimento da reação, dessa forma, avaliou-se as tendências das variáveis principais com suas interações, a fim de se encontrar a condição que minimize o efeito destrutivo. Quando se tem essa situação deve-se alterar a tendência de uma ou até mesmo de duas variáveis em análise.

A interação (1) e (3) apresentou maior efeito significativo, portanto é necessário alterar uma das condições, e, como o tempo (1) não é fator significativo podemos alterá-lo do nível alto para o nível baixo, mantendo-se o efeito da razão mássica (3) em nível alto. Uma vez que (3), individualmente, apresentou efeito significativo em nível alto.

Em relação a magnitude do efeito da interação (1) e (2), o aumento do rendimento da reação acompanha as tendências de nível baixo para a tempo, como foi previsto na interação (1) e (3), já para a variável ácido (2), avaliou-se o gráfico de Pareto (Figura 4.10), juntamente com rendimentos obtidos para otimização na matriz do planejamento fatorial (Tabela 4.5), e foi verificado que os maiores rendimentos foram obtidos quando (2) era mantido em nível alto.

Por fim, na interação (1) e (4) o maior rendimento é acompanhado do nível baixo para o tempo, como nas demais interações, a fim de minimizar o efeito destrutivo da interação e mantendo-se (4) em nível alto, uma vez que esta foi a variável principal que apresentou maior efeito significativo.

Em relação aos demais efeitos, somente a temperatura e a razão mássica foram utilizadas no CCD*, considerando que o tempo e tipo de catalisador foram fixadas, pois estes não afetam significativamente o rendimento da reação. A matriz do planejamento composto central para o óleo do mesocarpo Macaúba é ilustrada na Tabela 4.6, ressaltando que a reação partiu do óleo de mesocarpo da Macaúba contendo índice de acidez de 93,2 mg KOH/g amostra.

Tabela 4.6: Matriz do planejamento composto central para a produção de biodiesel a partir do óleo de mesocarpo Macaúba.

Experimentos	Temperatura (°C)	Razão mássica álcool:óleo	(%) Esterificação
1	60 (-1)	5,8 (-1)	81,68
2	60 (-1)	7,8 (+1)	89,13
3	80 (+1)	6,8 (0)	89,28
4	80 (+1)	6,8 (0)	97,95
5	56 (-1,41)	5,4 (-1,41)	85,66
6	84 (+1,41)	8,5 (+1,41)	91,67
7	70 (0)	6,8 (0)	89,21
8	70 (0)	6,8 (0)	95,30
9	70 (0)	6,8 (0)	96,61
10	70 (0)	6,8 (0)	95,7
11	70 (0)	6,8 (0)	96,63
12	70 (0)	6,8 (0)	95,64
13	70 (0)	6,8 (0)	96,23

Gerado o modelo e definidos os efeitos significativos podemos avaliar através do estudo da metodologia superfície de resposta a interferência deles na resposta, ou seja, no rendimento da reação. A Figura 4.11 mostra a superfície de resposta obtida pelo CCD* segundo a equação quadrática: Rendimento = - 228,46 + 5,76 T - 0,04 T² + 29,69 R - 2,10 R² + 0,03 T R. A solução desta equação quadrática representa as condições de processo otimizadas, onde o rendimento máximo é obtido quando a temperatura é 74,16 °C e razão mássica (metanol:óleo) for igual a 7,61:1.

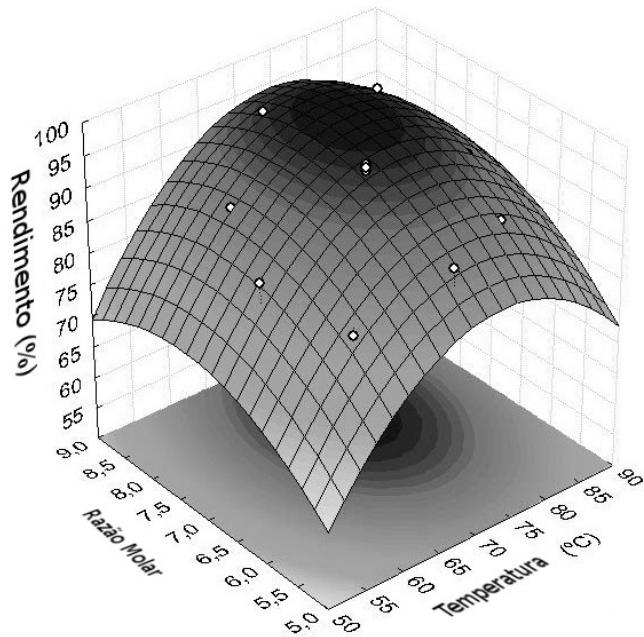


Figura 4.11: Superfície de resposta gerada pelo planejamento composto central para otimização das variáveis temperaturas e razão mássica na análise da reação de transesterificação ácida via rota metílica do óleo mesocarpo da Macaúba.

Pela Figura 4.12, pode se verificar que o processo de transesterificação ácida via rota etílica está sob controle numa faixa de temperatura entre 65 °C e 85 °C e para a razão mássica (metanol:óleo) a faixa é de 6,5:1 – 8,5:1.

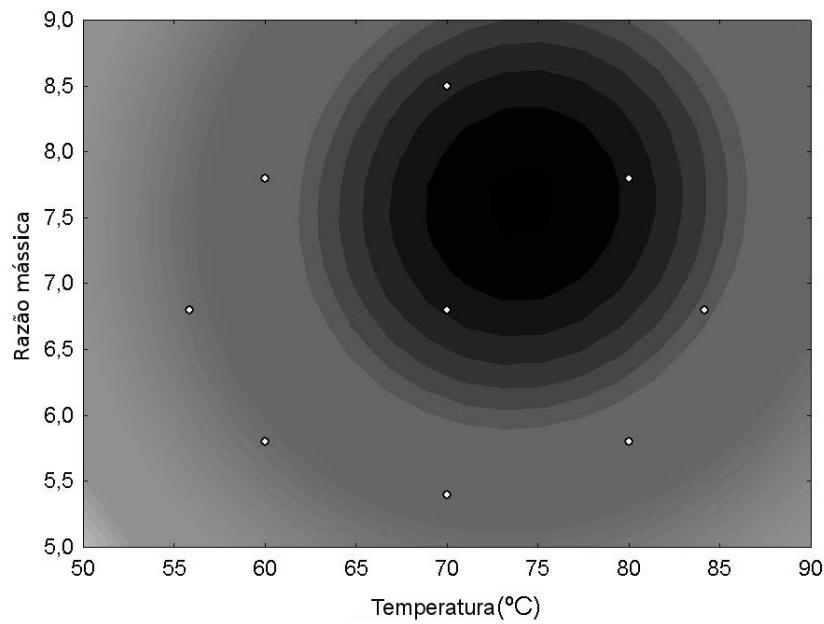


Figura 4.12: Gráfico de contorno para a razão mássica metanol:óleo vs a temperatura.

As condições de processo para a transesterificação por catálise homogênea ácida via rota metílica para o óleo de mesocarpo que resultou no maior rendimento nas condições avaliadas estão descritas na Erro: Origem da referência não encontrada.

Tabela 4.7: Condições otimizadas para a reação de transesterificação ácida via rota metílica do óleo mesocarpo de Macaúba.

Variável	Condições
Tipo de catalisador	H ₂ SO ₄
Razão mássica (metanol:óleo)	7,6:1
Temperatura	74,16°C
Tempo de reação	4 horas

5. Conclusões

De acordo com os resultados apresentados, vários fatores influenciam na viabilidade da produção de biodiesel, entre os fatores técnicos estão o rendimento do processo e a pureza do produto, por ser uma matéria prima de baixa qualidade, considerando estes inconvenientes técnicos conclui-se que os óleos dos frutos da palmeira Macaúba possuem características que são viáveis a serem utilizados como matéria prima na obtenção de biodiesel.

Por efeito comparativo, percebe-se que tanto o óleo de amêndoas quanto seu respectivo

biodiesel possuem características físico químicas melhores para a produção de biodiesel quando comparado ao óleo e seus respectivos biodieseis do mesocarpo, fato que é explicado pela proteção que o endocarpo oferece a amêndoas, pois esta, é protegida dos efeitos maléficos causados pelo ambiente.

A partir do óleos oriundos dos frutos da Macaúba se produz biodiesel que se enquadra nos padrões da ANP.

Na composição química do óleo bruto dois componentes são decisivos no processo: o índice de acidez e a presença de água. Ambos contribuem para a formação de reações de saponificação reduzindo o rendimento final.

Uso de misturas de biodieseis derivados de outras oleaginosas adicionado ao biodiesel oriundo da Macaúba é uma opção a ser realizada para atender todas as especificações técnicas da ANP;

Através da cromatografia de camada delgada pode-se qualificar a formação dos ésteres alquílicos a partir dos óleos da Macaúba;

Verificou-se que o cloreto de cálcio apresentou maior eficiência na retirada de umidade e, possui o menor custo relativo que a sílica e o sulfato de magnésio que também tiveram comportamentos satisfatórios no desempenho da secagem. Portanto pode ser utilizado para etapa de secagem do óleo e consequentemente do biodiesel.

O planejamento fatorial foi uma importante ferramenta para diminuir o tempo de pesquisa, desperdício de reagentes e, consequentemente custos operacionais.

Baseado nos resultados obtidos experimentalmente pode-se concluir que a catálise ácida é uma alternativa de transesterificação viável se comparado com as outras catálises, dado que essa metodologia se mostrou muito eficiente na redução da acidez sendo uma ferramenta útil na forma de um pré-tratamento da matéria prima com altos teores de ácidos graxos.

De acordo com a análise termogravimétrica, foi possível avaliar o óleo da amêndoas e seus respectivos biodieseis possuem maior estabilidade à degradação térmica quando comparado com o óleo do mesocarpo.

O rendimento máximo obtido pela transesterificação ácida para a produção de ésteres metílicos feito a partir do estudo de otimização do óleo de mesocarpo da Macaúba foi de 97,95%, seguiu as seguintes tendências reacionais: 1,0% do catalisador H_2SO_4 , temperatura igual 74,16 °C, razão mássica, metanol:óleo igual a 7,6:1 e tempo igual a 4 horas.

Vale ressaltar da importância de posteriores estudos nos quais podem obter melhores

condições para a produção do óleo de Macaúba, como o melhoramento genético da planta a fim de se obter palmeira com frutos em maiores teores de óleo, diminuir a altura e retirar os espinhos que cobrem a palmeira facilitando assim a colheita.

6. Trabalhos futuros

Otimização dos parâmetros reacionais da transesterificação metílica por catálise alcalina e caracterização físico-química.

Otimização dos parâmetros reacionais da transesterificação etílica por catálise ácida e básica e caracterização físico-química.

Avaliar o comportamento térmico das amostras de biodiesel derivados do óleo do mesocarpo e amêndoas de Macaúba, e de suas misturas com diesel nas proporções 5,10, 15 e 20% por meio das técnicas de Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ;

Avaliar os comportamentos oxidativos das amostras de biodiesel derivados do óleo do mesocarpo e amêndoas de Macaúba puro pela técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial e pela especificação da ANP, segundo a norma oficial européia de determinação da estabilidade à oxidação DIN EN 14112 (Rancimat).

Estudo da cinética de degradação dos óleos e seus respectivos biodiesel.

Identificação de íons metálicos presentes nos ésteres alquílicos decorrentes do processo de transesterificação.

7. Referências Bibliográficas

- [1] PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 2, p. 91-101, 1998.
- [2] CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R. DA; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.
- [3] TWIDELL, J.; WEIR, T. **Renewable Energy Resources**. Abingdon, UK: Taylor & Francis, 1986. p. 1-5
- [4] **www.anp.gov.br (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis)**. Disponível em: <www.anp.gov.br/>. Acesso em: 16 maio 2011.
- [5] **ANFAVEA (Brazilian Automotive Industry Association)**. Disponível em: <www.anfavea.com.br>. Acesso em: 16 maio. 2011.
- [6] KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. 1. ed. [S.l.]: Edgard Blücher, 2006.
- [7] PARENTE, E. J. S. **Biodiesel. Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado**. 1. ed. Fortaleza: Tecbio, 2003. p. 1-57
- [8] RODRIGUES, H. DE S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira latino americana macaúba - Acrocomia aculeata**, 2007.
- [9] **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 16 dez. 2011.

- [10] **biodieselbr.** Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/energia/demanda-energia.htm>>. Acesso em: 21 dez. 2011.
- [11] GOLDEMBERG, J. Ethanol learning curve—the Brazilian experience. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 3, p. 301-304, 2004.
- [12] QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A. *et al.* Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.
- [13] <http://cenbio.iee.usp.br>. Disponível em: <cenbio.iee.usp.br>. Acesso em: 27 out. 2011.
- [14] ABREU, F. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, n. 1-2, p. 29-33, 2004.
- [15] LORENZI, H. **Árvores Brasileiras Manual de Identificação e Cultivo de Plantas Arbóreas Nativas do Brasil**. Nova Odessa-SP: Plantarum, 1992. v. 1p. 272
- [16] LORENZI, G. M. A. C.; NEGRELLE, R. R. B. *Acrocomia aculeata* (JACQ.) LODD. EX MART.: Aspectos Ecológicos, Usos e Potencialidades. **Visão Acadêmica**, v. 7, n. 1, p. 1-12, 2006.
- [17] TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Potential of waste palm cooking oil for catalyst-free biodiesel production. **Energy**, 2010.
- [18] WANDECK, F. A.; JUSTO, P. G. **A macaúba, fonte energética e insumo industrial: sua significação econômica no Brasil**. Brasília: [s.n.], 1988
- [19] ROLIM, A. A. B. Óleos vegetais: usos gerais. **Informe Agropecuário**; v. 7, n. 82, p. 17-22, 1981.
- [20] BERTON, L. H. C.; COLOMBO, C. **Diário Oficial Poder Executivo - Seção I**. São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <www.fatecaracatuba.edu.br>, 2011
- [21] FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Study of analytical on-line pyrolysis of oils from Macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via GC/MS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 6, p. 469-477, dez 1999.
- [22] MOTTA, P. E. F. DA; CURI, N.; OLIVEIRA-FILHO, A. T. DE; GOMES, J. B. V. Ocorrência da macaúba em Minas Gerais: relação com atributos climáticos, pedológicos e vegetacionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, p. 1023-1031, 2002.
- [23] **FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS**. Disponível em: <www.cpac.embrapa.br>. Acesso em: 20 nov. 2011.
- [24] SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.
- [25] KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005.
- [26] RAMADHAS, A.; JAYARAJ, S.; MURALLEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, n. 4, p. 335-340, 2005.
- [27] MEKHILEF, S.; SIGA, S.; SAIDUR, R. A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 1937-1949, 2011.
- [28] FANGRUI MA, M. A. H. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

- [29] MEHER, L.; VIDYASAGAR, D.; NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification, a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.
- [30] VARGAS, F. A. A. **Producción y caracterización de Biodiesel de Palma y de Aceite Reciclado Mediante un Proceso Batch y un Proceso Continuo con un Reactor Helicoidal.** Universitat Rovira i Virgili., 2010.
- [31] BENJUMEA, P.; AGUDELO, J.; AGUDELO, A. Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends. **Fuel**, v. 87, n. 10-11, p. 2069-2075, 2008.
- [32] LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR., J. G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 245, n. 1-2, p. 132-140, 15 2006.
- [33] OTERA, J. Transesterification. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 4, p. 1449-1470, 1993.
- [34] MARCHETTI, J.; MIGUEL, V.;ERRAZU, A. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300-1311, 2007.
- [35] LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E. *et al.* Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 5353-5363, 2005.
- [36] FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61 (10), p. 1638-1643, 1984.
- [37] RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 31, p. 28-37, 2003.
- [38] FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I. *et al.* Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 26, n. 5, p. 487-94, 2006.
- [39] LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E. *et al.* Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 5353-5363, 2005.
- [40] FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.
- [41] WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; XUE, F.; TANG, S. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, n. 1-2, p. 107-112, 2006.
- [42] NAG, A. **Biofuels Refining and Performance**. 1. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Companies, 297
- [43] KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste Cooking OilAn Economical Source for Biodiesel: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 9, p. 2901-2913, 2006.
- [44] LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 4, p. 500-18,
- [45] VÖLZ, M. D. A. ; POZZEBON, A. G. ; OLIVEIRA, G. L. ; D'OCA, M. G. M. ; VILLARARREYES, J. A. M. Comportamento da esterificação de ácidos graxos livres óleo de soja. **XII Congresso Latinoamericano de Óleos e Gorduras**, 2000.
- [46] BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource technology**, v. 99, n. 6, p. 1716-21, 2008.
- [47] KUMAR TIWARI, A.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from jatropha oil

(*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, n. 8, p. 569-575, 2007.

[48] ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1999-2008, 2010.

[49] SRIVASTAVA, A. E PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.

[50] PEREIRA, N. R. **Estudos oleoquímicos e obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo extraído dos frutos de Dipiteryx alata vog (baru)**. [S.l.]: Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

[51] ISLAM, M. .; BEG, M. R. . The fuel properties of pyrolysis liquid derived from urban solid wastes in Bangladesh. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 2, p. 181-186, 2004.

[52] MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2002. p. 300-324

[53] MATOS, J. R.; FELSNER, M. L. Análise da Estabilidade Térmica e Temperatura de Oxidação de Óleos Comestíveis Comerciais por Termogravimetria. **Associação Brasileira de Química**, v. 47, 1998.

[54] MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C. *et al.* “Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A”. **Elsevier Science B. V.**, v. 20A, 1998.

[55] NETO, B. B.; CARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. “**Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**”. 3. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2003.

[56] LARA, P. C. P. **Aplicação de Métodos Quimiométricos na Análise Direta de Constituintes Inorgânicos em Leite Materno por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite**. [S.l.]: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

[57] TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. QUIMIOMETRIA II: PLANILHAS ELETRÔNICAS PARA CÁLCULOS DE PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS, UM TUTORIAL. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

[58] MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. Response surface methodology. **Wiley: New York**, 2002.

[59] MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. São Paulo: Varela Editora e Livraria Ltda., 1998. p. 150p.

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

[61] VISSER, E. M.; FILHO, D. O.; MARTINS, M. A.; STEWARD, B. L. Bioethanol production potential from Brazilian biodiesel co-products. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 489-494, 2011.