



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES JEQUITINHONHA E
MUCURI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS



**OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS E METÍLICOS A
PARTIR DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa*) E SUAS
CARACTERIZAÇÕES**

MIRIAN SANTOS DA SILVA

**Uberlândia
2019**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES JEQUITINHONHA E
MUCURI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS



Mirian Santos da Silva

**OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS E METÍLICOS A
PARTIR DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa*) E SUAS
CARACTERIZAÇÕES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista

**Uberlândia
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586o
2019

Silva, Mirian Santos, 1985-

Otimização da produção de ésteres etílicos e metílicos a partir do óleo de buriti (*mauritia flexuosa*) e suas caracterizações [recurso eletrônico] / Mirian Santos Silva. - 2019.

Orientador: Antônio Carlos Ferreira Batista.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.60>

Inclui bibliografia.

1. Biocombustível. 2. Buriti. 3. Biodiesel. 4. Otimização. 5. Ésteres.
I. Batista, Antônio Carlos Ferreira, 1973-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis. III. Título.

CDU: 662.756

Rejâne Maria da Silva – CRB6/1925



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ATA DE DEFESA

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 30, PPBIC				
Data:	18 de julho de 2019	Hora de início:	14:30	Hora de encerramento:	16:40
Matrícula do Discente:	11622PGB008				
Nome do Discente:	Mirian Santos Silva Miranda				
Título do Trabalho:	Otimização da produção de ésteres etílicos e metílicos a partir do óleo de buriti (<i>Mauritia flexuosa</i>) e suas caracterizações				
Área de concentração:	Biocombustíveis				
Linha de pesquisa:	Ambiente e Sustentabilidade				
Projeto de Pesquisa de vinculação:					

Reuniu-se no Auditório 2, Campus do Pontal - Ituiutaba-MG, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta: Professores Doutores: Wesley da Silva Borges, Instituto Luterano de Ensino Superior; Hugo de Souza Rodrigues, Universidade Federal de Uberlândia; e Antônio Carlos Ferreira Batista, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Antônio Carlos Ferreira Batista, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a).

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Carlos Ferreira Batista, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/07/2019, às 16:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Hugo de Souza Rodrigues, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/07/2019, às 16:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wesley da Silva Borges, Usuário Externo**, em 18/07/2019, às 16:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1372446** e o código CRC **17FE56F1**.

Referência: Processo nº 23117.059601/2019-35

SEI nº 1372446

Mirian Santos da Silva

**OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS E METÍLICOS A
PARTIR DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa*) E SUAS
CARACTERIZAÇÕES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista

Data de aprovação ____/____/____

Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Banca: Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Banca: Prof. Dr. Wesley da Silva Borges
Instituto Luterano de Ensino Superior – ILES/ULBRA

Uberlândia
2019

DEDICATÓRIA

Aos meus filhos Ana Luíza, Isaac e Maísa por serem minha razão de viver, os motivos pelos quais tenho forças para superar qualquer obstáculo, ao meu querido esposo, Marcos Alexandre, que é meu alicerce nos momentos de fraqueza, à minha querida mãe que me apoia em todos as circunstâncias e também a todos os professores que fizeram parte da minha vida acadêmica e, de alguma forma, contribuíram na minha formação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS e ao senhor JESUS CRISTO em primeiro lugar, por me manter firme e me guiar sempre, por toda minha vida, inclusive durante a realização dessa pesquisa.

Agradeço minha querida mãe, Maria José, por seu apoio, por cuidar dos meus filhos durante minhas viagens.

Ao meu orientador, Antônio Carlos Ferreira Batista (Flash) por toda a orientação, conselhos, lições e por todo apoio na construção desse trabalho, aos meus amigos do laboratório em especial Mateus Cristian, pelo carinho e atenção ao me ensinar. Meus sinceros agradecimentos a todos vocês.

A todos os professores do ICENP-UFU que fizeram parte da construção do meu conhecimento. Em especial, Anízio Marcio de Faria o qual tenho um profundo respeito e admiração, e extrema gratidão pelas relações construídas. Meu muito obrigado!

Também não poderia deixar de agradecer Allana Cristina e Andressa Tironi, pelo apoio e disponibilidade em colaborar ao longo de toda a pesquisa.

À FAPEMIG, ao CNPQ e ao FINEP pelas condições laboratoriais e pela infraestrutura.

“A persistência é o caminho do êxito”

- Charles Chaplin

RESUMO

O Buriti é uma palmeira de grande importância para o meio ambiente e para diversas famílias que sobrevivem da renda gerada através dos produtos fabricados com seus frutos ou folhas. O óleo de Buriti é um desses produtos, ele é utilizado de diversas formas pelas famílias. Aumentar as possibilidades de utilização desse óleo é importante no sentido de abrir ainda mais as opções para venda desse produto. Partindo desse contexto foram realizadas as sínteses de ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo de buriti, e suas respectivas caracterizações. Foi proposto um planejamento composto central para otimização da produção dos biodiesel, avaliando a razão álcool:óleo, porcentagem de catalisador e tempo de reação, em dois níveis cada. Todas essas variáveis foram analisadas totalizando dezessete reações para, em consequente, serem submetidas ao planejamento fatorial. A conversão máxima do óleo bruto em ésteres metílicos foi atingida com a razão molar de 1:10 (óleo/metanol) no tempo de reação de 120 min, utilizando 3% de catalisador, alcançando 98,82% de rendimento. Os resultados das caracterizações (Viscosidade cinemática, densidade relativa, teor de ésteres e índice de acidez) dos ésteres metílicos e etílicos foram satisfatórios frente aos padrões exigidos pela ANP para os biodiesel.

Palavras-chave: *Óleo de Buriti; biodiesel; otimização; caracterização.*

ABSTRACT

Buriti is a palm tree of great importance for the environment and for several families that survive on the income generated from the products made with their fruits or leaves. Buriti oil is one such product, it is used in many ways by families. Increasing the possibilities of using this oil is important in order to further open the options for selling this product. From this context, the syntheses of methyl and ethyl esters from buriti oil were performed, and their respective characterizations. A central composite design was proposed to optimize the production of biodiesels, evaluating the alcohol: oil ratio, catalyst percentage and reaction time, at two levels each. All these variables were analyzed totaling seventeen reactions to be subjected to factorial design. The maximum conversion of crude oil to methyl esters was achieved at a molar ratio of 1:10 (oil / methanol) at 120 min reaction time using 3% catalyst, reaching 98.82% yield. The characterization results (kinematic viscosity, relative density, ester content and acidity index) of the methyl and ethyl esters were satisfactory compared to the standards required by the ANP for the biodiesels.

Keywords: *Buriti oil; biodiesel; optimization; description*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mauritia flexuosa	16
Figura 2 - Cacho do buriti.....	17
Figura 3 - Fruto do Buriti.....	17
Figura 4 - Artesanato com a palha do Buriti.....	18
Figura 5 – Veredas.....	19
Figura 6 – Brejos.....	20
Figura 7 - Distribuição geográfica conhecida da <i>Mauritia flexuosa</i>	20
Figura 8 - Buriti e óleo de buriti refinado.....	21
Figura 9 - Reação de Transesterificação do triacilglicerol.....	22
Figura 10 – Estrutura química representativa dos (a) ácido palmítico; (b) ácido esteárico; (c) ácido oleico; (d) ácido linoleico.....	25
Figura 11 – Transesterificação por catálise básica.....	26
Figura 12 – Fluxograma do procedimento e empregado para obtenção dos ésteres metílicos e etílicos	31
Figura 13 - Amostras de biodiesel metílico e etílico purificadas.....	31
Figura 14 – Viscosímetro.....	34
Figura 15 – Cromatógrafo a gás da marca Thermo.....	35
Figura 16 – Espectrômetro da marca Agilent	36
Figura 17 – Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial para rota metílica.....	40
Figura 18 – Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial para rota etílica.....	40

Figura 19 – Superfícies de resposta da reação de transesterificação metílica do máximo rendimento em função das quantidades: (a) % catalisador e Razão Molar, (b) % catalisador e tempo, (c) Tempo e razão molar.....	42
Figura 20 – Superfícies de respostas da reação de transesterificação etílica do máximo rendimento em função das quantidades: (a) % catalisador e Razão Molar, (b) % catalisador e tempo, (c) Tempo e razão molar	44
Figura 21 - Etapas da obtenção dos ésteres: (a) preparação do alcóxido; (b) óleo de buriti sob agitação após a adição do alcóxido; (c) mistura reacional em funil de separação.....	46
Figura 22 - Cromatograma da separação dos ésteres metílicos do biodiesel de óleo de buriti.....	49
Figura 23 – Cromatograma da separação dos ésteres etílicos do biodiesel de óleo de buriti.....	49
Figura 24 – Espectros obtidos na região do infravermelho para amostras de óleo bruto de buriti (OB), ésteres metílicos (EM), e ésteres etílicos (EE) de buriti.....	51
Figura 25 – Curvas TG e DTG para amostra de éster metílico.....	52
Figura 26 – Curvas TG e DTG para amostra de éster etílico.....	53
Figura 27 – RMN de 1H do óleo de Buriti.....	54
Figura 28 – RMN de ¹ H de uma amostra de biodiesel metílico de Buriti.....	55
Figura 29 –RMN de ¹ H de uma amostra do biodiesel etílico de Buriti.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de qualidade para o biodiesel conforme especificações da ANP	15
Tabela 2 – Porcentagem de ácidos graxos presentes no óleo bruto de buriti	21
Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos típicos do óleo de buriti.	22
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens da rota etílica e metílica	24
Tabela 5 - Características físico-química do óleo de buriti 1	25
Tabela 6 - Propriedades físico-químicas do metanol e etanol	27
Tabela 7 - Variáveis com seus diferentes níveis no planejamento experimental 2^3 para otimização da síntese de biodiesel metílico de Buriti.	37
Tabela 8 - Variáveis com seus diferentes níveis no planejamento experimental 2^3 para otimização da síntese de biodiesel etílico de Buriti.	37
Tabela 9 - Matriz do planejamento composto central rotacional para otimização da síntese de biodiesel metílico de Buriti.	38
Tabela 10 - Matriz do planejamento composto central rotacional para otimização da síntese de biodiesel etílico de Buriti.	39
Tabela 11 – Resultados das propriedades físico-químicas determinadas para os ésteres produzidos em comparação com as Normas da ANP	47
Tabela 12 – Relação dos principais ácidos graxos e suas respectivas composições de ésteres produzidos.	50
Tabela 13 – Temperaturas de ebulação (TE) dos ésteres constituintes que EM, em °C.	53
Tabela 14 – Temperaturas de ebulação (TE) dos principais ésteres constituintes dos EE, em °C.	54

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Espectroscopia de Refletância Total Atenuada
BEP	Barril Equivalente de Petróleo
CG	Cromatografia a Gás
EM	Ésteres Metílicos
EE	Ésteres Etílicos
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
LERMAC	Laboratório de Energias Renováveis Materiais e Catálise
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PI	Período de Indução
P.A.	Padrão Analítico
Petrobrás	Petróleo Brasileiro S.A.
TE	Temperatura de ebulação
TGA	Análise Termogravimétrica
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1	Biodiesel	12
2.1.1	Histórico	12
2.1.2	Fontes de matérias-primas empregadas na produção de biodiesel	13
2.2	<i>Buriti (Mauritia flexuosa)</i>	16
2.2.1	A Planta	16
2.2.2	Fator Social	18
2.2.3	Caracterização do ambiente e distribuição de ocorrência do buriti	19
2.2.4	Uso do óleo de Buriti como biodiesel	21
2.3	Obtenção do Biodiesel	22
2.3.1	Rota etílica versus metílica	23
2.4	Matérias-primas para reação de transesterificação	24
2.4.1	Óleo	24
2.4.2	Catalisador	26
2.4.3	Álcool	27
3	OBJETIVOS	28
3.1	Objetivos gerais:	28
3.2	Objetivos específicos:	28
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
4.1	Otimização da síntese de biodieseis	29
4.2	Obtenção dos ésteres metílicos e etílicos	29
4.3	Caracterização Físico-Química dos biodieseis	31
4.3.1	Densidade relativa	31
4.3.2	Índice de acidez	32

4.3.3	Viscosidade Cinemática	33
4.3.4	Análise Termogravimétrica (TG).....	34
4.3.5	Determinação do Teor de Ésteres	34
4.3.6	Espectroscopia de absorção no infravermelho	36
4.3.7	Ressonância magnética nuclear de ^1H	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
5.1	Planejamento fatorial para otimização da produção dos biodieselos	37
5.1.1	Superfícies de resposta para rota metílica	41
5.1.3	Superfícies de resposta para rota etílica	43
5.1.4	Rendimentos das Sínteses.....	45
5.2	Características Físico-Químicas dos ésteres	46
5.3	Composição química dos biodieselos	48
5.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	50
5.3.2	Análise Termogravimétrica	52
5.3.3	Ressonância magnética nuclear de ^1H	54
6	CONCLUSÕES	57
7	REFERÊNCIAS	60

1 1 INTRODUÇÃO

2
3 No Brasil, o buriti (*Mauritia flexuosa*) ocorre em quase todo o Cerrado, na Amazônia e
4 no nordeste do Pantanal. Essa palmeira faz parte da agricultura familiar, sendo que seu fruto e
5 suas folhas são utilizadas pelas famílias para produção de diversos produtos, entre eles o óleo
6 de Buriti, que é produzido através de seu fruto. Estudos mostram que, nas condições da região
7 amazônica, algumas famílias trabalham em conjunto e exclusivamente na extração de óleo de
8 buriti, e chegam a conseguir uma renda mensal superior a três salários mínimos por família
9 (BARBOSA, 2016). Além de gerar renda, o buriti ajuda a manter a quantidade e a qualidade
10 da água nas veredas, também muitos animais dependem dessa planta para sua sobrevivência,
11 como as araras que fazem os seus ninhos nos caules de buritis mortos (SAMPAIO, 2011).

12 Deste modo, realizar pesquisas que possam valorar ainda mais essa palmeira e garantir
13 seu plantio e preservação, se torna muito relevante considerando a importância da mesma para
14 a preservação do meio ambiente e para a qualidade de vida da população que vive da renda
15 desses produtos.

16 Os resultados de pesquisas com o óleo do fruto ainda são incipientes, tanto com relação
17 a caracterização, quanto a sua utilização. Portanto, o trabalho visou realizar o planejamento
18 fatorial para o melhoramento do rendimento das reações e assim aumentar seu valor agregado,
19 como também fazer a produção e caracterização físico-químicas dos ésteres metílicos e etílicos
20 produzidos a partir do óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa*).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biodiesel

2.1.1 Histórico

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis que pode ser produzido a partir de gorduras animais e óleos vegetais derivados da soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. No Brasil, a soja é a principal matéria-prima utilizada (EMBRAPA, 2012).

A transesterificação alcalina é o processo químico geralmente mais utilizado no Brasil para produção do biodiesel, mas outros processos também podem ser empregados como a esterificação.

Segundo dados da ANP (Agência Nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis), nos últimos 20 anos surgiram preocupações em relação à poluição ambiental e ao aquecimento global, fortalecendo a busca por soluções alternativas ao consumo do petróleo. Acompanhando essa tendência mundial, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), um programa interministerial do Governo Federal cujo objetivo era a implementação da produção e do uso do biodiesel de forma sustentável, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, visando também diminuir a dependência de importação do derivado fóssil, o diesel.

O Brasil possuiu a patente para produção de biodiesel por muitos anos, mas o seu uso em escala nacional só se tornou realidade recentemente, anos após a expiração dessa patente e quando o mesmo já apresentava certa relevância mundial. Apesar de se mostrar promissor quando foi apresentado, foi deixado de lado devido ao baixo preço mundial do petróleo, entre outros motivos (PARENTE, 2003).

As políticas que levaram ao atual cenário do uso do biodiesel tiveram início em 2003 com a criação do CEIB (Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel) e do GG (Grupo Gestor), seguida da criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em 2004. Nesse mesmo ano se iniciou a comercialização voluntária do B2, onde havia a adição experimental de 2% do biocombustível ao diesel, ainda em caráter facultativo. Em 2008, a comercialização do B2 se tornou obrigatória e evoluiu para o B3 (ANP; MME, 2016).

Desde então, leis consecutivas (apoias por estudos que demonstravam a segurança das misturas BX para os motores) garantiram o aumento do percentual do biocombustível na mistura final, estando atualmente em 10% (B10), percentual que começaria a valer apenas em 2019, mas foi implementado antecipadamente a fim de se diminuir a necessidade da importação de óleo diesel, o qual o Brasil não é autossuficiente e tem se valorizado no mercado internacional desde 2016, seguindo o preço do barril do petróleo, que tem se valorizado constantemente desde as baixas históricas de U\$ 38,00/barril em janeiro de 2016 para mais de U\$ 80,00/barril nos primeiros meses de 2018.

De acordo com dados do boletim dos biocombustíveis, fornecido pela ANP em 2018, 77% da capacidade instalada (37 das 48 usinas) detêm o selo Combustível Social, que concede benefícios aos produtores de biodiesel que atendem alguns requisitos mínimos, como aquisição de parte de matéria-prima de agricultores familiares e cooperativas. Dessa forma, a implementação do biodiesel também pode ser uma ferramenta socioeconômica de fortalecimento da agricultura familiar e pequenos produtores.

2.1.2 Fontes de matérias-primas empregadas na produção de biodiesel

O biodiesel pode ser produzido a partir de várias matérias-primas diferentes. É possível obter o combustível através da utilização de óleos vegetais, gorduras animais ou produtos residuais, como o óleo de frituras já usados (ANP).

O Brasil encontra-se em uma posição privilegiada em relação a diversos países pois não é dependente unicamente de uma ou duas culturas para produção de biodiesel, como é o caso da Europa que depende basicamente da colza. Embora utilize a soja de forma predominante, o Brasil possui inúmeras culturas que podem fornecer matéria-prima para este fim. Dessas, pelo menos dez apresentam um bom potencial para cultivo e exploração comercial do óleo com fins energéticos (BIODIESELBR, 2014).

O óleo de soja é a principal matéria-prima utilizada para produção de biodiesel no Brasil, representando atualmente aproximadamente 70 % de participação, seguida pela gordura animal com aproximadamente 13 %. Enquanto a participação da gordura animal na produção de biodiesel se manteve relativamente estável nos últimos dez anos, o uso do óleo de soja que chegou a representar mais de 82 % da produção de 2008, diminuiu, ao passo que o uso de outras fontes como amendoim, girassol e outras oleaginosas e materiais graxos menos comuns aumentaram significativamente no mesmo período, principalmente nos últimos três anos, com

um salto de 1,5 % em 2015 para quase 16% em 2017, indicando uma diversificação das fontes de matéria-prima utilizada (ANP).

Muito se tem pesquisado sobre o potencial de novas fontes, buscando matérias-primas que, além de produzir um biodiesel de boa qualidade tenham uma conversão fácil e rentável, com custo de produção relativamente mais baixo e, se possível, que não concorram com culturas de potencial alimentício, sendo esse último um dos fatores socioeconômicos mais relevantes.

Para o biodiesel, as especificações dos teores (limites mínimo-máximo) das características físico-químicas são regulamentadas no Brasil pela Agencia Nacional do Petróleo (ANP) que em Resolução ANP Nº 45 de 25/8/2014 dispõe sobre a especificação do biodiesel puro (B100) contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Os parâmetros de qualidade para produção e comercialização de biodiesel especificados pela ANP são apresentados a seguir na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de qualidade para o biodiesel conforme especificações da ANP

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Brasil ANP 07/2008	EU EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica *	Kg/m ³	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	---
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx. *	% volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín. *	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol.	°C	---	---	360
Recuperados, máx. *	°C	---	---	360
Resíduo de carbono dos, máx.	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatas, máx. *	% massa	0,020	0,02	---
Enxofre total, máx. *	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx. *	-	1	1	3
Número de cetanos	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	19	Por região	---
Ponto de fluidez (<i>pour point – PP</i>) *	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem (<i>cloud point – CP</i>)	°C	---	---	Registrar
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx	mg/kg	24	24	---
Teor de éster, mín	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx)	---
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	---
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	Anotar	120 (máx)	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	h	8	6	---
Água, máx	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 máx	---
Metil ésteres com mais de 4 insaturações	% massa	---	1 máx	---

Fonte: ANP, 2014.

2.2 *Buriti (Mauritia flexuosa)*

2.2.1 A Planta

O buriti, ou *Mauritia flexuosa*, apresenta ampla distribuição ocorrendo em toda Amazônia, Brasil central, Bahia, Ceará, Maranhão, Minas Gerais, Piauí e São Paulo, em florestas fechadas ou abertas, sobre solos hidromórficos e francamente arenosos, sendo considerada a palmeira mais abundante do Brasil (LORENZI et al., 1996).

O Buriti (*Mauritia flexuosa*) é uma palmeira que segundo dados da EMBRAPA (2005) possui de 2,8 a 35 metros de altura e caule com 23 a 50 cm de diâmetro, conforme mostra a Figura 1. O fruto do buriti é coberto por uma casca formada por pequenas escamas marrom-avermelhadas, que protegem o fruto do ataque de animais e evita a entrada de água. A massa, ou polpa do fruto, é alaranjada e comestível. Debaixo das escamas e da massa há uma pele amarelada, conhecida como bucha, que tem aparência de isopor.

Figura 1 - *Mauritia flexuosa*



Fonte: Sampaio (2011)

De acordo com estudos feitos pelo Instituto Sociedade e Natureza (ISPN), os frutos são muito ricos em vitaminas A, B, C, E, em fibras, óleos insaturados e ferro. É uma das frutas que

mais contém vitamina A (ou caroteno) no mundo. Para se ter uma ideia, o buriti possui 20 vezes mais vitamina A do que a cenoura.

A época da floração varia bastante entre regiões. De acordo com dados de EMBRAPA, no Cerrado, geralmente a floração ocorre de novembro a abril, mas os frutos amadurecem de setembro a fevereiro. Já na Amazônia, a floração ocorre de abril a junho e o amadurecimento só ocorre de março a agosto do ano seguinte. Cada fêmea de buriti pode produzir de 1 a 10 cachos de frutos, mas em média são produzidos 4 cachos por fêmea em uma safra (Figura 2). O número de frutos por cacho pode sofrer variações (SAMPAIO 2011).

Figura 2 - Cacho do buriti



Fonte: Sampaio (2011)

Considerando em média que cada cacho tenha 800 frutos (Figura 3), e cada fruto tenha 50g, então um cacho tem 40 kg de frutos. Em uma boa safra cada buriti fêmea produzirá cerca de 160 kg de frutos (SAMPAIO 2011).

Figura 3 - Fruto do Buriti



Fonte: Sampaio (2011)

2.2.2 Fator Social

De acordo com dados do Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN) em 2011, nos brejos do Cerrado, a densidade (número de pés em uma área) é em média de 212 buritis adultos por hectare, sendo que cada fêmea produz 160 kg de frutos em uma boa safra, em média são produzidos 18.240 kg de frutos por hectare de brejo. O buriti é muito importante, pois dele tudo se aproveita, desde as folhas (ou palhas) até a raiz. Por isso também é conhecido como “árvore da vida”.

O buriti (*Mauritia flexuosa*) também é muito utilizado para ornamentar quintais e jardins. Os produtos feitos com frutos e folhas de buriti podem ser encontrados em feiras, principalmente das regiões Norte e Centro-Oeste do país. Entre esses produtos, estão principalmente o doce, o óleo, a massa e o artesanato, que são feitos por produtores rurais de diversas regiões da Amazônia e do Cerrado. O uso da palha do buriti para o artesanato é muito variado, são feitas bolsas, cestas, jogos americanos, chapéus, toalhas de mesa entre outros produtos (Figura 4).

Figura 4 - Artesanato com a palha do Buriti



Fonte: Sampaio (2011)

Algumas famílias conseguem produzir e comercializar até 2.000 kg de massa de buriti, durante o período de uma safra (quatro ou cinco meses). A comercialização dos produtos de buriti está entre as principais fontes de renda para muitas famílias, junto com a produção de alimentos nas roças e a criação de gado.

Além de gerar renda, o buriti ajuda a manter a quantidade e a qualidade da água nas veredas, como podemos observar na Figura 5. Esta água é importante para as pessoas que moram próximo das veredas e até mesmo para pessoas que moram distantes, nas cidades.

Figura 5 - Veredas



Fonte: Sampaio (2011)

Essa palmeira possui propriedades promissoras no que se refere ao óleo dos frutos, e por apresentar diversas outras aplicações. Segundo Machado e Silveira (2009), os buritizais são apreciados pela população local por sua relevância como fonte de alimento, abrigo, renda, além do uso múltiplo de todas as partes da planta. Para Saraiva e Fernandes-Pinto (2006), os buritizais são fundamentais para a manutenção do equilíbrio dos ecossistemas locais, devido a sua capacidade de manter a umidade do solo e auxiliar na contribuição dos corpos hídricos, principalmente nas épocas secas.

2.2.3 Caracterização do ambiente e distribuição de ocorrência do buriti

O buriti é a espécie que caracteriza as veredas do Cerrado. As veredas são compridas e estreitas, e geralmente estão margeando pequenos cursos d'água nas áreas de nascentes, onde o relevo é suave, conforme vimos anteriormente na Figura 5.

Na parte mais úmida das veredas ocorrem os brejos (Figura 7), que geralmente possuem muitos buritizeiros formando uma floresta estreita sobre o solo inundado. Em alguns brejos, o nível da água fica em torno de 1 m acima do solo, mesmo durante a estação seca. Os campos limpos, cuja vegetação predominante é composta por gramíneas, com ausência de arbustos e

árvores, geralmente ocorrem na parte mais seca da vereda, onde o solo geralmente é muito arenoso (FERREIRA 2003).

Figura 6 - Brejos



Fonte: Ferreira (2003)

No Brasil, o buriti ocorre nos biomas Cerrado, oeste da Caatinga, Pantanal e Amazônia, (Figura 7). Também ocorre na Bolívia, Peru, Equador, Colômbia, Venezuela, Trinidad e Tobago, Guiana, Suriname e Guiana Francesa. O limite sul da distribuição é o Mato Grosso do Sul e a Cordilheira dos Andes a oeste.

Figura 7 - Distribuição geográfica conhecida da *Mauritia flexuosa*



Fonte: Oliveira Filho & Ratter (2000)

2.2.4 Uso do óleo de Buriti como biodiesel

Do fruto do buriti é extraído o óleo de buriti, um óleo comestível que possui características organolépticas de aroma e sabor agradáveis, e ambos são mostrados na Figura 8. O óleo de buriti tem aplicações na indústria de alimentos como, por exemplo, corante natural de massas alimentícias, margarinas e queijos, além de ser empregado para fritura de alimentos (EMBRAPA, 2005). A Tabela 3 apresenta os parâmetros físicos-químicos típicos do óleo de buriti.

Figura 8 - Buriti e óleo de buriti refinado



Fonte: Callao, 2007

Superando culturas como soja, girassol e amendoim, por produzir até 3,6 toneladas por hectare, o óleo do buriti vem se tornando uma opção de matéria-prima na produção do biodiesel no país. (EMBRAPA, 2012).

Se extraído a partir da polpa e semente, fornece os óleos ricos em ácidos oléicos e palmítico, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Porcentagem de ácidos graxos presentes no óleo bruto de buriti

Ácidos Graxos	Átomos de carbono: insaturação	Composição percentual (%m/m)
Valérico	05:0	0,95
Mirístico	14:0	0,10
Palmítico	16:0	17,44
Esteárico	18:0	2,18
Oléico	18:1	70,55
Linoléico	18:2	7,03
Linolênico	18:3	1,08
Aráquico	20:0	0,27
Gadoléico	20:1	0,30

Fonte: Adaptado Amazon Oil (2016)

Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos típicos do óleo de buriti.

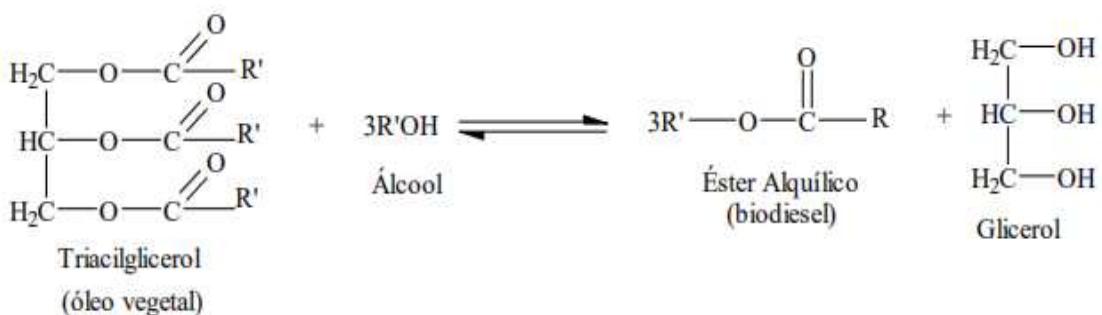
Índices	Unidades	Valores de referência
Ácidos graxos livres	%	3,5
Índice de refração (40°C)	-	1,45
Índice de iodo	g I ₂ /100g	68-72
Índice de saponificação	mg KOH/g	200-246
Matéria insaponificável	%	3,39
Acidez	mg KOH/g	6,5
Índice de Peróxido	meq/Kg	1,6
Ponto de fusão	°C	25

Fonte: Adaptado Amazon Oil (2016)

2.3 Obtenção do Biodiesel

As principais reações de obtenção do biodiesel são as de esterificação de ácidos carboxílicos e a transesterificação de triacilgliceróis. Durante esta reação os triglicerídeos reagem com o álcool de cadeia curta na presença de catalisador para produzir ésteres de ácidos graxos e glicerol, neste processo ocorre à quebra de triglicerídeos transformando suas cadeias em estruturas mais simples com baixas viscosidades, ou seja, a molécula de álcool da reação desloca o glicerol do triacilglicerol resultando em éster que após a purificação é obtido o biodiesel. A reação de transesterificação é composta por reações consecutivas e reversíveis que decompõem os glicerídeos em ésteres e glicerol como apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Reação de Transesterificação do triacilglicerol



Fonte: Kanda (2015)

A reação é influenciada principalmente pelo tipo de catalisador e o tempo de reação/conversão, fração molar de álcool, temperatura de reação, e o tipo de álcool utilizado. A

influência do álcool está relacionada com a estequiometria, pois a reação ocorre na proporção estequiométrica de álcool e óleo é de 3:1. Para que ocorra o deslocamento do equilíbrio para direita e obtenha maior rendimento é necessário utilizar o álcool em excesso, segundo trabalho de Raimundo (2012), o qual realizou pesquisa referente ao delineamento experimental das reações de transesterificação utilizando diferentes frações molares e temperaturas constatando-se os resultados frente ao tempo de reação e conversão, sendo obtido melhor rendimento na proporção estequiométrica de 7:1. Do ponto de vista cinético, a transesterificação pode ser conduzida em processos catalisados por ácidos, enzimas ou bases fortes (GERPEN, 2005). A catálise alcalina é a mais utilizada por apresentar uma conversão mais rápida quando comparada ao catalisador ácido, menores razões molares entre o álcool e o óleo vegetal e sendo menos agressivos aos equipamentos quanto à corrosão. A produção industrial de biodiesel é, em sua quase totalidade, conduzida por esta rota (RAIMUNDO, 2012).

2.3.1 Rota etílica versus metílica

Para o desenvolvimento do projeto optou-se pela utilização das duas rotas: metílica e etílica, apesar da rota metílica ser a mais comumente usada na produção de biodiesel no Brasil. A produção de biodiesel pela rota metílica é mais econômica e mais produtiva se comparada à rota etílica (BRANDÃO et al., 2006) isso, em função do menor consumo de metanol (razão molar álcool/óleo), maior conversão de óleo de soja em biodiesel e a separação espontânea de ésteres metílicos da glicerina. Por outro lado, pesa o fato do etanol ser menos tóxico que o metanol e produzido em grande escala no país, a partir de fontes renováveis (SCHUCHARDT et. al., 1998).

Na Tabela 4 encontram-se um resumo comparativo entre as principais vantagens e desvantagens entre as duas rotas.

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens da rota etílica e metílica

	Vantagens	Desvantagens
Rota Metílica	<ul style="list-style-type: none"> • O consumo de metanol é cerca de 45% menor que de etanol anidro. • Mais reativo, para obter a mesma taxa de conversão nas mesmas condições 	<ul style="list-style-type: none"> • Impacto ambiental (Tóxico) • Apesar de poder ser produzido a partir de biomassa, é tradicionalmente sintetizado a partir do gás natural, produto fóssil.
	<ul style="list-style-type: none"> • Ésteres metílicos possuem menor afinidade com a glicerina formada • Menor gasto energético com sua desidratação (não forma mistura azeotrópica com a água) 	<ul style="list-style-type: none"> • Maior risco de incêndios (mais volátil) e possui chama invisível.
Rota Etílica	<ul style="list-style-type: none"> • Combustível renovável • Menor impacto ambiental (menos tóxico) 	<ul style="list-style-type: none"> • Mais gasto energético (etanol forma mistura azeotrópica com água)
	<ul style="list-style-type: none"> • Biodiesel etílico possui maior índice de cetano e lubricidade • Maior disponibilidade 	<ul style="list-style-type: none"> • Maior afinidade com a glicerina formada. • Preço superior • Maior gasto energético na desidratação.

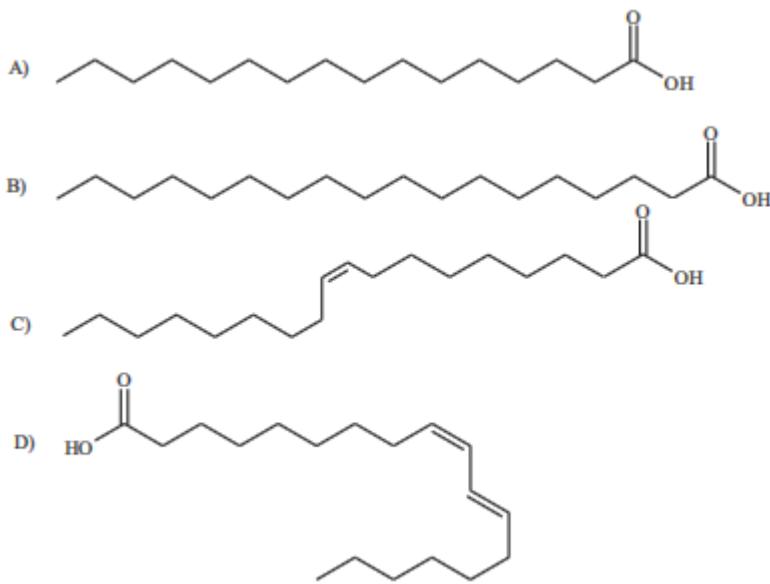
Fonte: Adaptado BRANDÃO, 2006.

2.4 Matérias-primas para reação de transesterificação

2.4.1 Óleo

Os óleos vegetais e gorduras animais são misturas de cadeias carbônicas, contendo 4 a 30 átomos de carbono, são classificados como ácidos graxos saturados (AGS) ou ácidos graxos insaturados (AGI). Os AGS, correspondem em sua composição o ácido láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0). As principais estruturas de AGS e AGI definidas nos óleos vegetais, conforme apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Estrutura química representativa dos (a) ácido palmítico; (b) ácido esteárico; (c) ácido oleico; (d) ácido linoleico



Fonte: Oliveira (2015)

O óleo de buriti corresponde a 23% da polpa do fruto e apresenta um alto teor de ácido oleíco e ácidos insaturados, sendo superior ao óleo de dendê e de pequi (YUYAMA *et al.*, 1998).

A composição e o valor nutricional do óleo de buriti bruto podem variar de acordo com a estação e processos de extração. Além disso o manuseio inadequado após a colheita dos frutos de buriti pode elevar o nível de acidez do óleo e reduzir a estabilidade oxidativas (ALBUQUERQUE *et al.*, 2003). A tabela 5 apresenta algumas das características físicas-químicas do óleo bruto de buriti.

Tabela 5 - Características físico-química do óleo de buriti 1

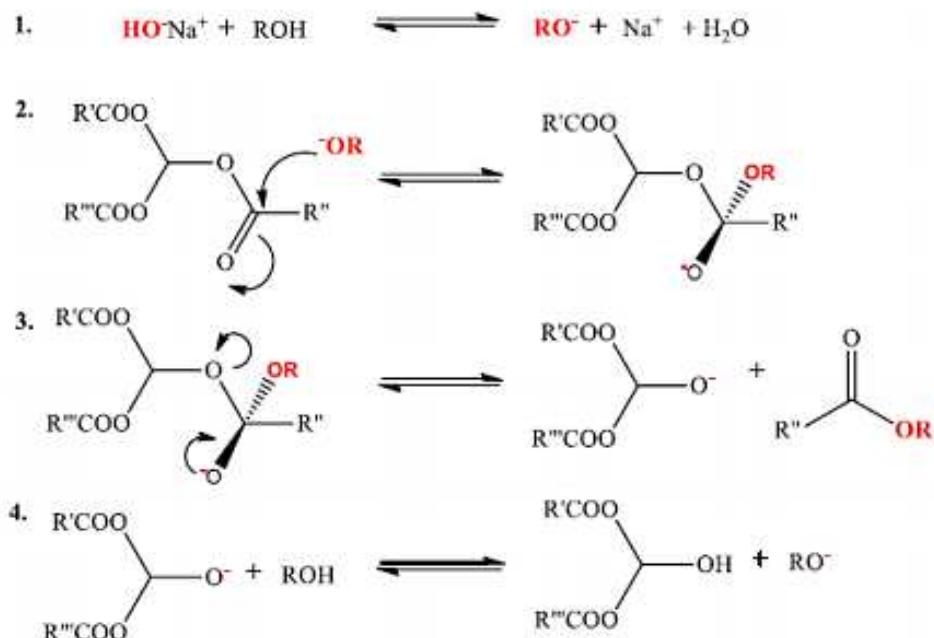
Características	Valores
Acidez (%)	3,12
Índice de iodo (g/100g óleo)	74,64
Índice de saponificação (mg/ KOH g óleo)	192,88
Índice de refração (40°C)	1,4610
Índice de peróxidos (meq/Kg)	14,2
Densidade (mg/mL) a 25°C	0,909
Viscosidade (mPa.s) a 25°C	62,461

Fonte: ALBUQUERQUE *et al.* (2003)

2.4.2 Catalisador

O catalisador utilizado na reação de transesterificação possibilita acelerar o processo químico sem realmente participar da reação. Existem dois tipos de catalisadores típicos para qualquer processo de biodiesel: fase homogênea e fase heterogênea. Os catalisadores homogêneos (líquido/gasoso) juntamente com os reagentes formam um sistema monofásico, ou seja, os reagentes, os produtos e o catalisador agem na mesma fase. Catálise heterogênea funciona de maneira oposta da homogênea, o que significa que ocorre em uma fase diferente dos reagentes (KANDA, 2013). A área total superficial do catalisador age com importância efetiva sobre a velocidade da reação; sendo que quanto menor for o tamanho das partículas de catalisador, ou seja, quanto maior for à área de superfície para uma determinada massa de partículas a reação é acelerada (KANDA, 2013). Segundo Kanda (2013), os catalisadores alcalinos são os mais utilizados, pois são menos corrosivos para os equipamentos e proporcionam uma maior conversão em menor tempo que os catalisadores ácidos, sendo assim utilizamos neste trabalho catálise alcalina na reação de transesterificação, conforme o mecanismo apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Transesterificação por catálise básica



(SCHUARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

2.4.3 Álcool

O metanol e o etanol são utilizados normalmente para a produção de biodiesel, pois estes são produzidos através da esterificação e transesterificação das reações de gorduras animais e óleos vegetais com um álcool. O metanol é um álcool utilizado em excesso na transesterificação de triglicerídeos para produzir um combustível presente no biodiesel, conhecido como o álcool metílico ou álcool de madeira e abreviado como MeOH (KHURSHID, 2014). O MeOH apresenta características físico-químicas conforme apresentado na Tabela 2. O etanol é conhecido como álcool etílico (EtOH), apresentando características orgânicas obtida da fermentação de açúcares, sendo utilizado como combustíveis de motores de explosão (KHURSHID, 2014). As características físico-químicas do EtOH estão apresentadas na Tabela 4

Tabela 6 - Propriedades físico-químicas do metanol e etanol

Propriedades	Fórmula Química	Peso molecular (gmol ⁻¹)	Ponto de Ebulação (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Densidade Relativa (20°C) (g/cm ³)	Acidez (%)
Metanol	CH ₃ OH	32,04	64,5	-97,5	0,792	0,003
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,06	78,4	-114,3	0,789	0,003

Fonte: COPENOR (2015)

No entanto, ele é inflamável, podendo provocar queimaduras com uma chama invisível, apresentando características tóxicas, corrosivas, sendo rapidamente biodegradável, quando comparados com combustíveis de petróleo (COPENOR, 2015). O etanol quando comparado com o metanol em termos de produção no Brasil possui um menor custo sendo a rota etílica mais vantajosa, contudo o processo de separação da glicerina com o biodiesel torna-se mais complicado, com maiores exigências no processo de purificação (COPENOR, 2015).

A reação de produção do biodiesel com o etanol é de grande interesse por possuir alta produção. Como no processo de transesterificação formam-se duas fases imiscíveis, uma rica em glicerol e a outra rica no biodiesel, sendo assim estudos mais aprofundados das etapas de purificação para a separação de glicerol, etanol, e ésteres etílicos é desejada (COPENOR, 2015).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais:

Este projeto tem como objetivo principal o desenvolvimento e otimização de rotas metílica e etílica para a produção de biodiesel a partir do óleo do fruto de Buriti (*Mauritia flexuosa*), sua caracterização e verificação das estabilidades térmicas.

Para o desenvolvimento do objetivo geral deste trabalho os seguintes objetivos específicos deverão ser alcançados:

3.2 Objetivos específicos:

- Realizar o planejamento fatorial para otimização do processo de síntese.
- Otimizar a transesterificação;
- Determinar as características físico-químicas (densidade relativa, viscosidade, índice de refração, absorção espectroscópica na região do infravermelho, índice de acidez), para o óleo e seus respectivos biodieseis metílico e etílico de Buriti que possam verificar a viabilidade de submissão do óleo para obtenção de biodiesel.
- Determinar as estabilidades térmicas dos biodieseis etílico e metílico de buriti.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Otimização da síntese de biodiesel

Para uma avaliação mais precisa da influência de uma determinada variável sobre o rendimento da reação de transesterificação do óleo de buriti, utilizou-se o planejamento estatístico Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e os resultados foram avaliados através da aplicação de Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e Análise de Resíduos. Seguiu-se as seguintes etapas para a otimização do processo de produção dos ésteres metílicos de buriti (EMB) e dos ésteres etílicos de buriti (EEB):

- a) Através de um levantamento bibliográfico, selecionou-se as variáveis que mais influenciam no processo de produção de biodiesel, tanto a partir do óleo de buriti como para as demais oleaginosas;
- b) Escolheu-se como método de Planejamento experimental o DCCR (HAALAND, 1989) para três variáveis. Ele consiste em um planejamento fatorial 2^3 com oito ensaios ($2 \times 2 \times 2$), mais seis pontos axiais e três pontos centrais (PC), totalizando dezessete experimentos, para avaliar a influência dos fatores, no programa computacional STATISTICA 7.0, no qual as variáveis independentes foram: razão óleo:álcool, quantidade de KOH e tempo de reação;
- c) Realizou-se os experimentos obtendo rendimento em ésteres como resposta, por análise cromatográfica.
- d) Calculou-se os efeitos das variáveis, os respectivos erros e analisou-se estatisticamente, a 95 % de limite de confiança ($p < 0,05$);
- e) Gerou-se as Curvas de Contorno e as Superfícies de Respostas para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável, para ambos os processos (EMB e EEB).
- f) Analisou-se as variáveis que apresentaram os maiores efeitos significativos através do gráfico de Pareto.

4.2 Obtenção dos ésteres metílicos e etílicos

Foram produzidos ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo de buriti fornecido pela empresa Amazon Oil Industry, situada na cidade Ananindeua, estado do Pará.

As sínteses foram realizadas por meio de reações de transesterificação homogênea por catálise básica, utilizando hidróxido de potássio (KOH) como catalisador, e metanol e etanol

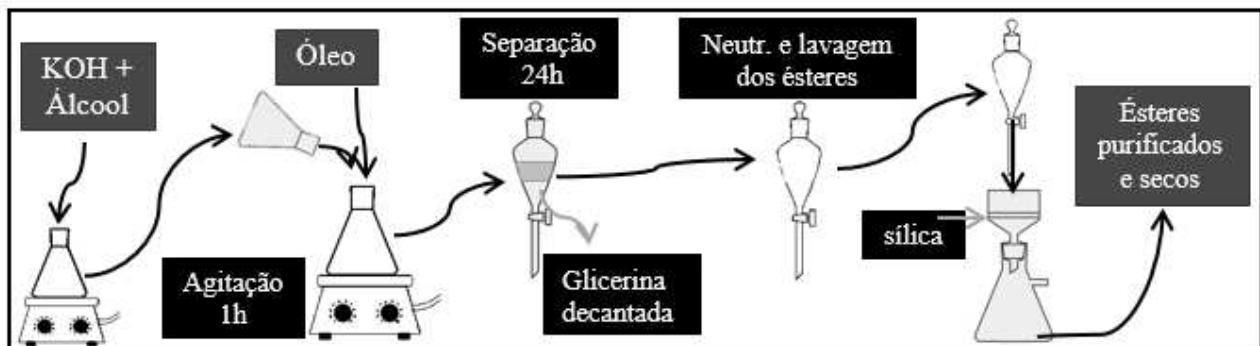
para preparação dos alcóxidos. As reações de transesterificação foram executadas em Condições Ambiente de Temperatura e Pressão (CATP).

Através de um levantamento bibliográfico (LIMA, 2016); (RODRIGUES, 2007), selecionou-se as concentrações médias que apresentaram maior rendimento nesse tipo de síntese, tanto a partir do óleo de buriti como para as demais oleaginosas com características similares. Dessa forma, com a utilização do planejamento experimental foram determinadas diferentes proporções mássicas entre óleo:metanol:catalisador afim de obter diferentes variáveis e analisar a influência destas no rendimento das sínteses.

Primeiramente, foram preparados os alcóxidos pela dissolução do KOH no devido álcool, sob agitação. O óleo a ser transesterificado foi transferido para um erlenmeyer e submetido à agitação vigorosa em um agitador magnético, sendo então o alcóxido adicionado vagarosamente sobre o óleo em agitação. A agitação foi mantida de acordo com cada período estudado, com a evolução da reação acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD). A CCD foi realizada utilizando-se placa de alumínio com sílica gel 60, dimensão 20x20cm, marca Macherey-Nagel; como fase móvel, uma mistura 95 % hexano, 2,5 % acetato de etila e 2,5 % ácido acético, com revelação em cuba com iodo.

Terminada a reação, a mistura foi transferida para um funil de separação e deixada em repouso por 24 h para a separação das fases. Após esse período, escoou-se a fase inferior, constituída de glicerina e excesso de alcóxido e lavou-se a fase superior (ésteres), primeiramente com água destilada morna e $\text{pH} \approx 4$ para remoção de vestígios de glicerina, alcóxido e sabões formados durante a síntese, depois com frações sucessivas de água destilada pura até que as mesmas apresentassem o mesmo pH antes e após serem escoadas. Os ésteres produzidos foram filtrados em funil de placa sinterizada nº1 preenchidos com sílica Tixosil 333, marca Rhodia, para remoção de água e impurezas persistentes à lavagem. A Figura 12 representa o procedimento seguido para obtenção dos ésteres. E a figura 13 mostra algumas amostras dos ésteres produzidos.

Figura 12 – Fluxograma do procedimento e empregado para obtenção dos ésteres metílicos e etílicos



Fonte: Autor

Figura 13 - Amostras de biodiesel metílico e etílico purificadas



Fonte: Autor

4.3 Caracterização Físico-Química dos biodieseis

4.3.1 Densidade relativa

Analisou-se a densidade segundo a metodologia de deslocamento de fluidos em picnômetros, descrita na norma n.º 985.19 da AOAC (WILLIAMS, 1990)

Na padronização do picnômetro foi feita a lavagem com álcool etílico e éter etílico, deixando-o secar. Com o picnômetro limpo e seco, mediu-se a sua massa. Em seguida, completou-se o seu volume com água destilada e mediu-se a massa, anotando a temperatura em

que a água se encontrava. Após lavar novamente o picnômetro com álcool etílico e éter etílico, mediu-se a massa do picnômetro padronizado com o óleo de Buriti e seus biodiesel, medindo sua massa. O procedimento foi realizado três vezes para cada amostra de óleo e biodiesel.

As médias aritméticas dos resultados para cada amostra foram aplicadas na fórmula apresentada na Equação 1.

(I)

$$d_{óleo/água} = \frac{m' - m}{m'' - m}$$

Sendo: m = massa do picnômetro vazio em gramas; m' = massa do picnômetro com óleo em gramas; m'' = massa do picnômetro com água em gramas.

4.3.2 Índice de acidez

O índice de acidez foi calculado para os óleos e para os biodiesel de Buriti com base na norma n.º 940.28 da AOAC (WILLIAMS, 1990)

Em um erlenmeyer de 100 mL, foram dissolvidos aproximadamente 2,0 g de amostra em 25 mL de solução neutra de éter etílico-ethanol (2:1, v:v). Após adição de 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1%, a amostra foi titulada com solução padronizada de hidróxido de potássio, preparada na concentração nominal de 0,1 mol L⁻¹, até atingir uma coloração rósea persistente.

A determinação do índice de acidez é calculada em função do volume de solução alcalina empregada na titulação. Os resultados obtidos foram determinados utilizando-se a fórmula descrita na Equação II.

$$i = \frac{C \cdot V \cdot M}{m} \quad (II)$$

Sendo: i = Índice de acidez em mg_{KOH}/g_{óleo}; C = Concentração da solução padronizada de KOH, em mol L⁻¹; V = Volume de solução de KOH gasto na titulação, em litros; M = massa molar do KOH, em mg mol⁻¹; m = massa da amostra, em gramas.

Para a padronização da solução alcalina, aproximadamente 0,4 g de biftalato de potássio (P.A.) previamente seco em estufa a 120° C por 2 h foram dissolvidos em um erlenmeyer de 250 ml com 75 ml de água destilada, adicionando-se 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1% e titulou-se essa solução com a solução a ser padronizada.

Os cálculos de padronização foram feitos utilizando a Equação III.

$$C = \frac{m}{V \cdot M} \quad (III)$$

Sendo: **C** = Concentração real da solução padronizada, em mol L⁻¹; **m** = Massa de biftalato de potássio, em gramas; **V** = Volume de solução de KOH utilizado, em litros; **M** = Massa molar do biftalato em g mol⁻¹

4.3.3 Viscosidade Cinemática

As determinações da viscosidade cinemática do óleo e dos biodiesel de Buriti foram realizadas conforme os métodos ASTM D445-03/ASTM D446-00, utilizando-se viscosímetro capilar de Ostwald adaptado em pipetador de borracha, banho termostatizado a 40 °C, termômetro de mercúrio e cronômetro conforme Figura 14. Os valores de viscosidade foram determinados a partir da Equação V.

$$\nu = C \times t \quad (IV)$$

Sendo: **ν** = Viscosidade cinemática da amostra, em mm² s⁻¹; **C** = Constante de calibração do viscosímetro, em mm² s⁻²; **t** = tempo de fluxo, em segundos.

Primeiramente, determinou-se a constante C do viscosímetro com água destilada a partir do seu tempo de fluxo **t** entre as marcas inicial e final do viscosímetro e seu valor tabelado de viscosidade cinemática a 40 °C (0,658 mm² s⁻¹).

Uma vez determinada a constante de calibração do viscosímetro, os tempos de fluxo das amostras foram medidos em triplicata e os valores de viscosidade calculados.

Figura 14 – Viscosímetro



Fonte: Autor

4.3.4 Análise Termogravimétrica (TG)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Foi feita a avaliação termogravimétrica das amostras de óleo e seus respectivos biodiesel, com massa de aproximadamente 5,00 mg. A análise foi realizada no equipamento: Shimadzu modelo DTG-60H, no intervalo de temperatura de 30 °C a 600 °C, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo constante 50mL/min, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os ensaios foram realizados no Laboratório Multusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU) campus Ituiutaba-MG.

4.3.5 Determinação do Teor de Ésteres

A determinação do teor de ésteres nos produtos das sínteses foi executada conforme a norma EN14103, utilizando cromatógrafo a gás da marca Thermo, modelo Focus GC, com coluna capilar com fase estacionária de poli(etilenoglicol), marca Carbowax, 30 m de

comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme, Figura 15. As análises foram realizadas com isoterma de 190 °C e tempo total de 7 minutos, injeção Split, com divisão de fluxo 1:10 e temperatura do forno de 250 °C; detecção por ionização em chama e temperatura do detector a 250 °C.

Amostras de aproximadamente 5,0 mg de biodiesel foram dissolvidas em 1 mL de n-heptano e acrescidas de heptanoato de metila ou etila como padrão interno, a depender da amostra analisada, em concentrações de aproximadamente 0,5 mg mL⁻¹. A partir das áreas dos picos do analito e do padrão interno, foram calculados os teores totais de ésteres nas amostras pela Equação V e a porcentagem relativa de cada éster na mistura, a partir da Equação VI.

$$\text{Teor de ésteres (\%)} = \frac{(A_T - A_{PI})}{A_{PI}} \times \frac{C_{PI} \times V_{PI}}{m_B} \times 100 \quad (\text{V})$$

Sendo: A_T = Área total integrada dos picos; A_{PI} = Área do pico do padrão interno; C_{PI} = Concentração da solução padrão interno em mg mL⁻¹; V_{PI} = Volume da solução de padrão interno em mL e m_B = massa de biodiesel em mg

$$\% \text{ Relativa} = \frac{A'}{A} \times 100 \quad (\text{VI})$$

Sendo: A' = Área do pico do éster e A = Área total dos picos de ésteres

Figura 15 – Cromatógrafo a gás da marca Thermo



Fonte: Autor

4.3.6 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros de transmissão na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro da marca Agilent Technologies, Modelo Cary 630 FTIR, com cristal de ATR, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} (Figura 16). As análises foram feitas na Central Analítica no CT-INFRA III da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal.

Figura 16 – Espectrômetro da marca Agilent



Fonte: Autor

4.3.7 Ressonância magnética nuclear de ^1H

A análise por RMN de ^1H para as amostras de óleo de Buriti, biodiesel metílico e biodiesel etílico foram realizadas no equipamento da marca Bruker AscendTM 400 (400 MHz) (Karlsruhe, Alemanha). As amostras foram preparadas pela dissolução de 40 mg de amostra, previamente secas, em 0,5 mL de CDCl_3 . Os deslocamentos químicos do espectro do RMN de ^1H foram definidos pelo sinal do tetrametilsilano (TMS) em 0 (zero) ppm. O espectro unidimensional de RMN de ^1H foi realizado a temperatura ambiente ($27\text{ }^\circ\text{C}$) com um tempo de espera entre cada aquisição de 2 s, aquisição de 128 transientes em uma janela espectral de 16 ppm e 32k de número de pontos. Esta medida foi realizada no Laboratório Multiusuários do IQ/UFU.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Planejamento fatorial para otimização da produção dos biodieséis

O Planejamento Fatorial foi aplicado para otimização das sínteses na produção dos biodieséis, fatorial 2^n , sendo um número de níveis (+) e (-) fixo igual a 2 e n sendo o número de variáveis ou (fatores), n igual a 3. As variáveis são o tempo de reação, porcentagem de catalisador e razão molar óleo:álcool. Assim, realizou-se o fatorial 2^3 , um conjunto de 8 experimentos aleatórios combinando todos os possíveis níveis dos fatores.

Juntamente com o Planejamento Fatorial, utilizou-se o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), este planejamento conta com 3 pontos centrais que são as médias dos níveis aplicados no planejamento fatorial 2^3 ($2 \times 2 \times 2$), mais seis pontos axiais, totalizando dezessete experimentos, para avaliar a influência dos fatores.

As variáveis e os níveis estudados para otimização da síntese de biodiesel metílico de Buriti estão apresentados na Tabela 6 e 7. Enquanto que na Tabela 7 e 8 encontra-se as matrizes do planejamento tendo como resposta o rendimento em massa de biodiesel metílico e etílico de buriti.

Tabela 7 - Variáveis com seus diferentes níveis no planejamento experimental 2^3 para otimização da síntese de biodiesel metílico de Buriti.

Variáveis	Níveis				
	-1,73	-1	0	+1	+1,73
Razão óleo:álcool	1:8,65	1:9,00	1:9,50	1:10,00	1:10,35
Teor de KOH (%)	0,3	1,0	2,0	3,0	3,7
Tempo de reação (m)	12	40	80	120	148

Tabela 8 - Variáveis com seus diferentes níveis no planejamento experimental 2^3 para otimização da síntese de biodiesel etílico de Buriti.

Variáveis	Níveis				
	-1,73	-1	0	+1	+1,73
Razão óleo:álcool	1:10	1:12	1:15	1:18	1:20
Teor de KOH (%)	0,3	1,0	2,0	3,0	3,7
Tempo de reação (m)	33,6	40,0	50,0	60,0	67,0

Tabela 9 - Matriz do planejamento composto central rotacional para otimização da síntese de biodiesel metílico de Buriti.

Experimentos	Razão molar	Tempo (min)	Catalisador (%) de massa	Rendimento (%) de ésteres
1	-	-	-	61,84
2	+	-	-	67,53
3	-	+	-	61,30
4	+	+	-	60,87
5	-	-	+	87,84
6	+	-	+	95,63
7	-	+	+	96,74
8	+	+	+	98,82
9	0	0	0	93,66
10	0	0	0	94,40
11	0	0	0	90,25
12	-1,73	0	0	92,71
13	+1,73	0	0	91,91
14	0	-1,73	0	89,71
15	0	+1,73	0	90,06
16	0	0	-1,73	5,16
17	0	0	+1,73	62,70

Tabela 10 - Matriz do planejamento composto central rotacional para otimização da síntese de biodiesel etílico de Buriti.

Experimentos	Razão molar	Tempo (min)	Catalisador (%) de massa	Rendimento (%) de ésteres
1	-	-	-	1,85
2	+	-	-	1,39
3	-	+	-	6,09
4	+	+	-	22,91
5	-	-	+	67,93
6	+	-	+	93,35
7	-	+	+	79,06
8	+	+	+	98,06
9	0	0	0	75,24
10	0	0	0	82,51
11	0	0	0	84,53
12	-1,73	0	0	27,43
13	+1,73	0	0	93,98
14	0	-1,73	0	87,99
15	0	+1,73	0	58,83
16	0	0	-1,73	1,81
17	0	0	+1,73	92,80

A influência ou efeito dos fatores são considerados como a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+) e podem ser classificadas em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

O efeito principal é calculado como a média dos efeitos individuais e permite definir qual o efeito médio da variável examinada sobre as condições das demais, usando as variáveis codificadas (sinais (+) e (-)). A estimativa do efeito da interação das variáveis é calculada pela diferença entre as médias dos níveis (+) e (-) de cada variável. Cada efeito calculado é uma combinação linear de diferentes valores de respostas e as respostas dos ensaios experimentais são independentes. As Figuras 17 e 18 apresentam, respectivamente, o gráfico de Pareto para cada planejamento EM e EE, com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos

lineares e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada correspondente ao valor de $p = 0,05$ que indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatisticamente.

Figura 17 – Gráfico de Pareto resultante do planejamento factorial para rota metílica

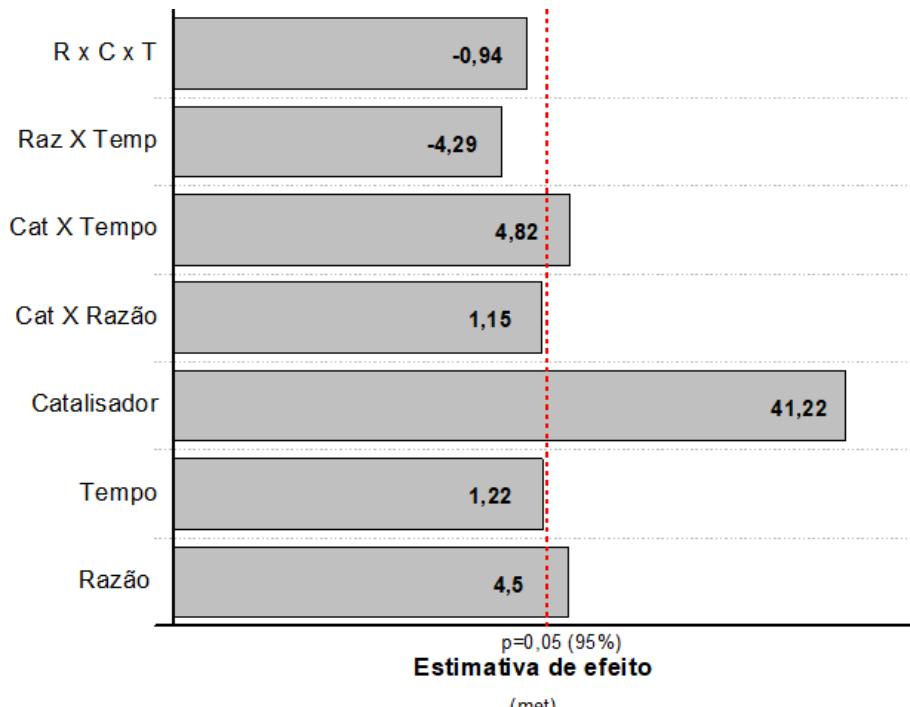
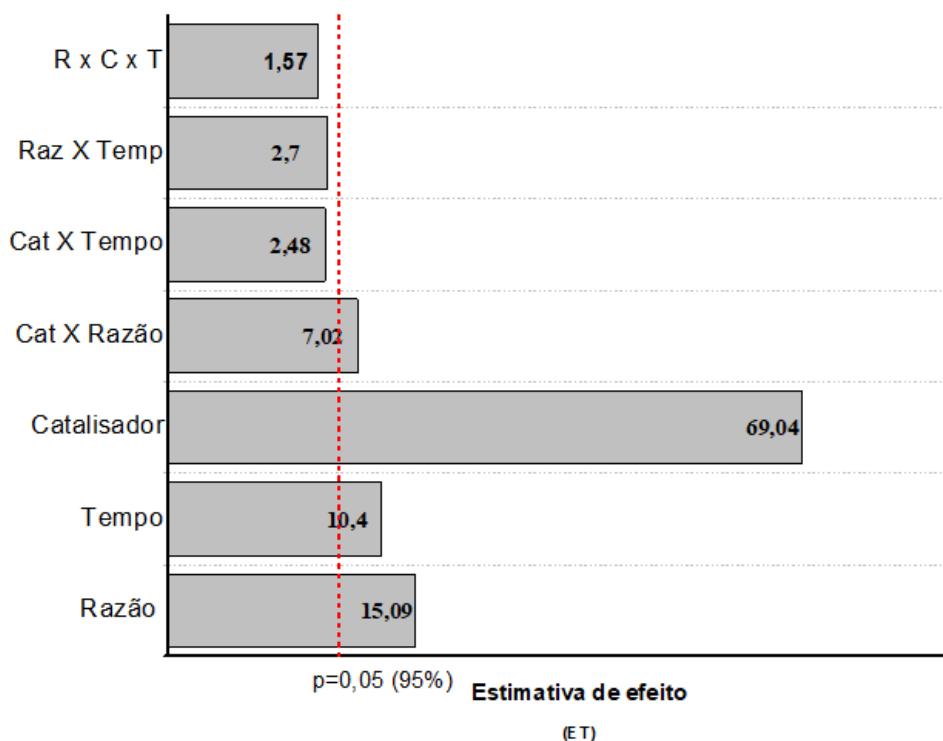


Figura 18 – Gráfico de Pareto resultante do planejamento factorial para rota etílica



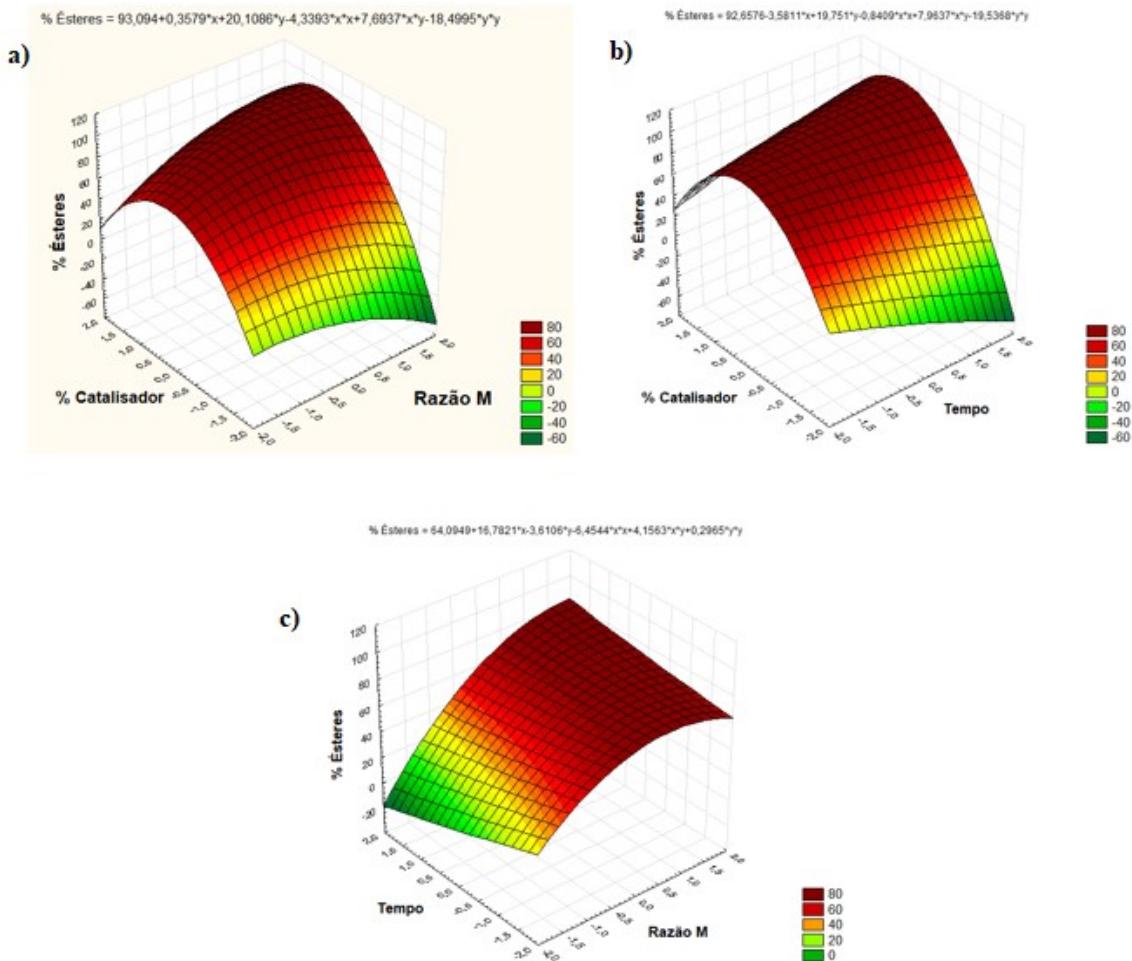
A partir da Figura 17 é possível afirmar que as variáveis: catalisador; razão e a interação catalisador e tempo de reação são estatisticamente significativas, pois ultrapassaram o valor de $p = 0,05$, no nível de confiança 95%, representado pela linha vertical vermelha. Observa-se que essas variáveis são as que mais influenciaram no processo de produção de EM, para o rendimento de biodiesel em % de ésteres. Essas influências são positivas, isto é, elevando-se a quantidade de catalisador (dentro dos intervalos estudados), por exemplo, o rendimento da reação aumenta. Observando as interações entre as três variáveis e a interação razão versus tempo podemos verificar que ambas apresentaram um efeito negativo nos intervalos adotados. Na Figura 18 podemos observar o gráfico de Pareto para rota etílica, as variáveis que são estatisticamente mais significativas e apresentaram efeito positivo, assim como para a rota metílica, são a porcentagem de catalisador, a razão molar e a interação catalisador e razão molar. Essas variáveis influenciaram de maneira positiva, ou seja, as elevações de seus níveis nos intervalos estudados aumentam os rendimentos da reação.

5.1.1 Superfícies de resposta para rota metílica

As Superfícies de Resposta foram utilizadas para uma melhor visualização das condições mais adequadas que maximizam o rendimento em massa das reações, avaliando os fatores que têm maior influência no processo de transesterificação pela rota metílica do óleo de Buriti.

O rendimento das reações, variável resposta, está em razão das quantidades de hidróxido de potássio (catalisador), razão molar (álcool: óleo) e tempo (variáveis independentes), foi obtida a regressão linear normal ao modelo matemático preditivo e as superfícies de resposta. A Figura 19 representa as superfícies obtidas para reação de transesterificação alcalina em rota metílica, as regiões de máximo rendimento estão em vermelho se contrapondo as variáveis abordadas.

Figura 19 – Superfícies de resposta da reação de transesterificação metílica do máximo rendimento em função das quantidades: (a) % catalisador e Razão Molar, (b) % catalisador e tempo, (c) Tempo e razão molar



Fonte: Autor

Na Figura 19a pode-se observar um comportamento parabólico, indicando a interação das variáveis: %catalisador e razão molar. Observa-se que para altos valores de razão molar e baixas porcentagens de catalisador o rendimento não foi favorável, pois uma maior quantidade de óleo requer aumento do catalisador para que a reação seja completa, e no outro extremo da superfície pode-se observar que para valores inferiores das duas variáveis também o rendimento se mostra inferior, esse fato por certo ocorre devido as baixas concentrações de íon alcóxido (CH_3O^-), o que não favorece o rendimento das reações. Observando o limite superior da superfície e os dados do planejamento da tabela 9, podemos constatar que os maiores rendimentos se encontram onde as porcentagens de catalisador estão em torno de 2% a 3% e a razão molar (óleo:metanol) estão dentro dos valores médios estudados, de 1:9 à 1:10.

A figura 19b, mostra a interação das variáveis tempo e % de catalisador, podemos então observar um comportamento parecido com a Figura 19a devido a significância estatística da variável catalisador, o que era esperado. Com relação a variável tempo podemos notar que os rendimentos são bem satisfatórios nos intervalos estudados, chegando ao máximo de rendimento quando o tempo de reação chega próximo a seu limite máximo (120 min). Também observa-se um declínio do rendimento quando a porcentagem de catalisador está em seu menor nível, mesmo o tempo de reação sendo o ideal, podendo assim inferir que esse resultado se deve ao fato da reação ter sido incompleta.

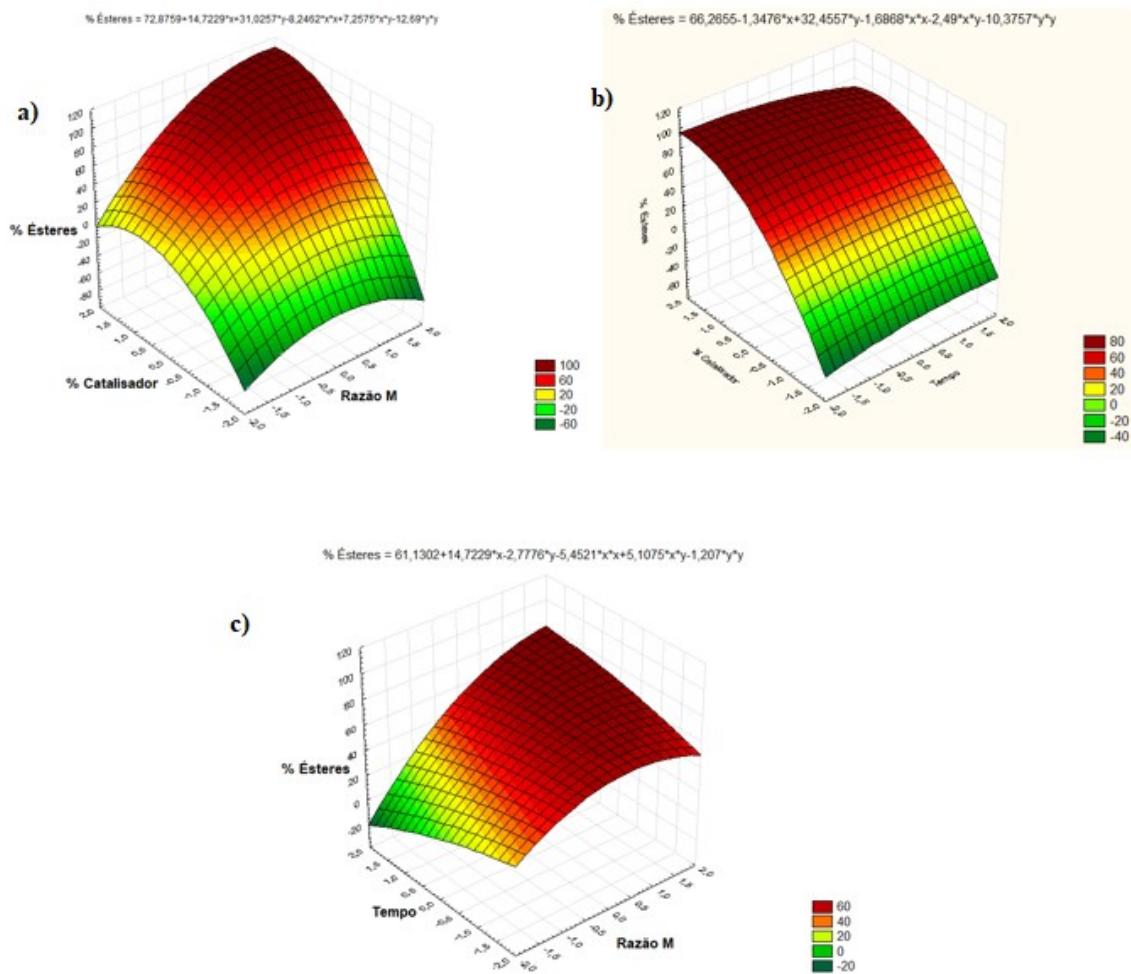
De acordo com o gráfico mostrado na Figura 19c percebeu-se que os valores de rendimento para as interações entre as variáveis razão molar e tempo de reacional são satisfatórios a partir dos valores médios de razão molar, onde os intervalos de tempo estudados mostraram um comportamento bem próximo, indicando uma pequena elevação com o aumento do tempo de reação.

O maior rendimento em % de ésteres de biodiesel puro foi obtido com a razão óleo:metanol de 1:10, 3% de KOH e tempo de reação em 120 min. Nessas condições o biodiesel metílico apresentou um rendimento de ésteres de 98,82%. Comprovando o que foi mostrado no gráfico de Pareto e nas superfícies de resposta para a rota metílica.

5.1.3 Superfícies de resposta para rota etílica

De forma análoga ao realizado para rota metílica, as superfícies de respostas foram obtidas para rota etílica. Devemos enfatizar que a reação de transesterificação pela rota etílica é de grande importância devido à grande disponibilidade desse reagente em nossa região sendo o mesmo renovável e de baixa toxicidade. A Figura 20 ilustra as superfícies de resposta geradas para a rota etílica, nos permitindo a definição das condições mais adequadas que maximizam o rendimento em % de ésteres das sínteses realizadas para a respectiva rota. Os menores valores na escala correspondem aos menores níveis das variáveis, enquanto os maiores valores representam os níveis mais elevados da mesma.

Figura 20 – Superfícies de respostas da reação de transesterificação etílica do máximo rendimento em função das quantidades: (a) % catalisador e Razão Molar, (b) % catalisador e tempo, (c) Tempo e razão molar



Na Figura 20a, mostra a interação entre a razão molar e porcentagem de catalisador, observa-se um comportamento análogo ao da curva para rota metílica onde para altos valores de razão molar e baixas porcentagens de catalisador o rendimento não foi favorecido, bem como para baixos valores de razão molar e porcentagem de catalisador. Os maiores rendimentos foram observados para os maiores valores de porcentagem de catalisador e para os maiores valores de razão molar, sendo o melhor resultado foi um rendimento para a porcentagem de éster de 98,02, com % de catalisador em cerca de 3% e razão molar de 1:18 (óleo: etanol) como também podemos observar na Tabela 10. Analisando o gráfico de Pareto, Figura 18 para essas variáveis, se comprova o que já foi mostrado nas superfícies, que ambas possuem um efeito positivo nas sínteses e por consequência a interação entre elas também acarretará em um efeito significativos na produção dos ésteres etílicos.

A Figura 20b mostra a interação entre as variáveis porcentagem de catalisador e tempo de reação reafirmando o que apresenta no gráfico de Pareto na Figura 18, onde o catalisador é a variável que mais influenciou a reação nos intervalos estudados, observando assim que mesmo com altos valores de razão molar, como mostra a Figura 20b, os rendimentos não são efetivos se a concentração de catalisador for baixa. Podemos observar no limite superior da curva que para altos valores de porcentagem de catalisador e altos valores de tempo de reação houve um pequeno decréscimo no rendimento das sínteses, provavelmente esse fato ocorreu, pois, estas condições favorecem a reação de saponificação, diminuindo assim o rendimento dos ésteres.

Na figura 20c observa-se a interação entre as variáveis tempo de reação e razão molar, conforme o gráfico de Pareto para a rota etílica, podemos observar que a interação dessas duas variáveis possui um efeito positivo nas sínteses, mas se encontra abaixo do valor de p , o que mostra que não foi significativo para as sínteses, fato este que pode ser observado na superfície gerada para esta interação, que de modo diferente das outras curvas, não alcançou os maiores níveis de rendimento.

O maior rendimento em % de ésteres de biodiesel puro foi obtido com a razão óleo:etanol de 1:18, 3% de KOH e tempo de reação de 60 min. Nessas condições o biodiesel etílico apresentou um rendimento de ésteres de 98,06%. Comprovando o que foi mostrado no gráfico de Pareto e nas superfícies de resposta para esta rota.

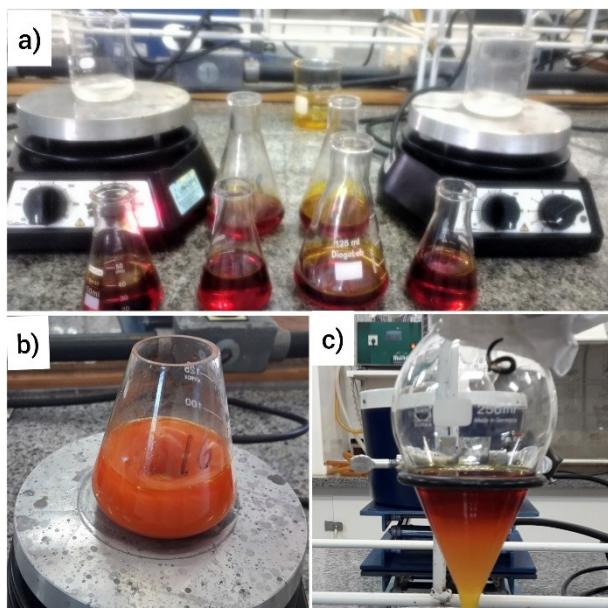
5.1.4 Rendimentos das Sínteses

Na produção dos ésteres metílicos, apenas algumas amostras apresentaram uma conversão satisfatória (cerca de 96% de rendimento em teor de ésteres). Como o principal intuito do trabalho é avaliar as condições mais favoráveis para a produção do biodiesel, vários parâmetros foram utilizados: variação da concentração molar, tempo de reação e % de catalisador. Todas essas variáveis foram analisadas totalizando dezessete sínteses para cada rota (metílica e etílica), para em conseguinte serem submetidas ao planejamento fatorial.

Dessa forma, a conversão máxima do óleo bruto em ésteres metílicos foi atingida com a razão molar de 1:10 (óleo/metanol) no tempo de reação de 120 min, utilizando 3% de catalisador. O rendimento de ésteres da síntese foi igual a 98,82 %.

Na produção de ésteres etílicos, os rendimentos, de modo geral, não foram tão satisfatórios quanto para a rota metílica, o que já era esperado, visto que o metanol possui características que o tornam mais reativo que o etanol e, portanto, um maior rendimento é esperado. Ambas as reações foram realizadas da mesma forma, utilizando variações entre a razão molar, tempo de reação e catalisador (Figura 21). O melhor rendimento de ésteres obtido nas sínteses foi com razão molar 1:18 (óleo/Etanol) no tempo de reação de 60 min com 3% de catalisador, e rendimento de ésteres de 98,06%. Vale ressaltar que nas duas rotas foi utilizada temperatura ambiente para a síntese.

Figura 21 - Etapas da obtenção dos ésteres: (a) preparação do alcóxido; (b) óleo de buriti sob agitação após a adição do alcóxido; (c) mistura reacional em funil de separação



Fonte: autor

5.2 Características Físico-Químicas dos ésteres

Os ésteres produzidos foram analisados quanto às suas características físico-químicas em termos de: viscosidade cinemática, índice de acidez, densidade relativa e teor de ésteres.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados das propriedades físico-químicas dos ésteres e os respectivos parâmetros exigidos pela ANP para comercialização e comercialização de biodiesel.

Dentre as características analisadas, os resultados de massa específica ficaram dentro da especificação para ambos os ésteres. A viscosidade cinemática dos ésteres metílicos ficou próxima aos valores obtidos em outros trabalhos consultados e dentro do limite estipulado pela

ANP para comercialização, enquanto os ésteres etílicos se apresentaram no limite máximo exigido.

A viscosidade é uma característica físico-química que mede a resistência oferecida por um líquido (neste caso os combustíveis) ao escoamento. Combustíveis pouco viscosos podem provocar desgastes, vazamentos e com isso, prejuízos às partes constituintes dos motores. Combustíveis muito viscosos levam os motores a trabalhar de maneira mais forçada que geralmente promovem uma combustão incompleta e com isso maior emissão de poluentes e fumaça.

A viscosidade relativa alta dos óleos, superior à da água, se deve às atrações intermoleculares das grandes cadeias dos ácidos graxos que constituem os triglicerídeos. Os biodiesel produzidos a partir de óleos vegetais carregam consigo parte das propriedades da matriz que o originou. Elevados valores de viscosidade para a matéria prima podem originar um biocombustível com esta propriedade fora dos padrões aceitáveis, o óleo de buriti bruto possui viscosidade aceitável para produção de biodiesel.

Em se tratando de combustíveis, a viscosidade cinemática é uma característica de grande importância prática, pois uma alta viscosidade pode, por exemplo, causar entupimento de filtros ou interferir na etapa de injeção do combustível pelos bicos injetores, comprometendo seu funcionamento adequado (PATTAMAPROM *et al.*, 2012).

Tabela 11 – Resultados das propriedades físico-químicas determinadas para os ésteres produzidos em comparação com as Normas da ANP

Éster	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Índice de acidez (mgKOH/g)	Densidade Relativa (Kg/m ³)	Teor de Ésteres (%)
Metílico	4,6	0,8	864,1	98,8
Etílico	5,0	0,9	870,2	98,1
Norma ANP	2,0 – 5,0	0,3 (máx.)	817,8 – 886,0	96,5 (mín)

O índice de acidez indica a quantidade em massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres não esterificados, em meio básico esses ácidos formam os sais de ácidos graxos, denominados sabões, responsável pela formação de emulsões durante o processo de lavagem dos biodiesel, dificultando a separação da glicerina e com isso influenciando negativamente o rendimento da reação (MORETTO, 1998).

O índice de acidez apresentado para os produtos das duas sínteses está acima do limite máximo aceitável pela ANP.

A causa mais provável para os altos valores de acidez é a presença de ácidos graxos livres, o que pode ser contornado pelo pré-tratamento do óleo de buriti, visto que o óleo bruto utilizado nas reações tem um alto teor de acidez. Estudos realizados por VIEIRA, 2011 e VÖLZ, 2009, indicam alguns possíveis métodos de pré-tratamento para óleos com alto índice de acidez para produção de biocombustíveis, métodos estes que provaram ser efetivos no controle da acidez de óleos vegetais, tais métodos consistem em técnicas de purificação de óleos como a degomagem e também a utilização de adsorventes orgânicos, como a casca de arroz.

A acidez é uma característica importante a ser controlada, pois um combustível com alta acidez apresentará uma alta corrosividade o que, além de problemas de estocagem e transporte, acarretará em danos a componentes do motor, diminuindo sua vida útil.

Os teores de ésteres nas duas misturas foram satisfatórios pois ficaram superiores ao mínimo exigido na legislação vigente.

5.3 Composição química dos biodieselis

As Figuras 22 e 23 apresentam os cromatogramas obtidos por CG para amostras de EM e EE e a Tabela 12 traz as porcentagens relativas de cada éster na composição de sua respectiva mistura, calculadas a partir dos valores de concentração do padrão interno e a área de seu pico no cromatograma. Ambos os cromatogramas apresentaram seis principais picos, por comparação e sobreposição da análise com o cromatograma etílico e os resultados dados por trabalhos de referência, nota que o pico em aproximadamente 6 minutos é o padrão interno (PI). Os demais picos estão relacionados com os respectivos carbonos mostrados na tabela 12, com suas respectivas porcentagens.

Figura 22- Cromatograma da separação dos ésteres metílicos do biodiesel de óleo de buriti

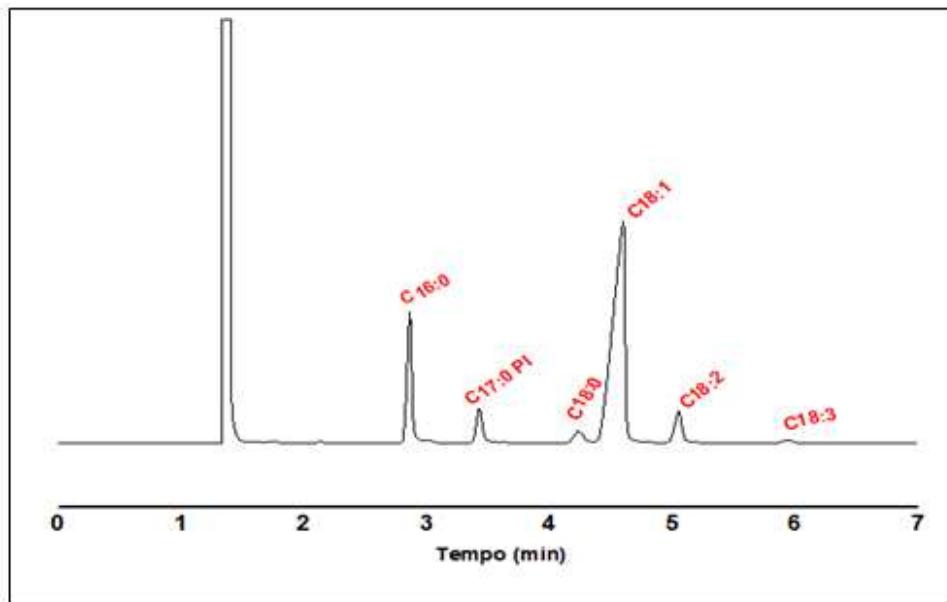


Figura 23 – Cromatograma da separação dos ésteres etílicos do biodiesel de óleo de buriti

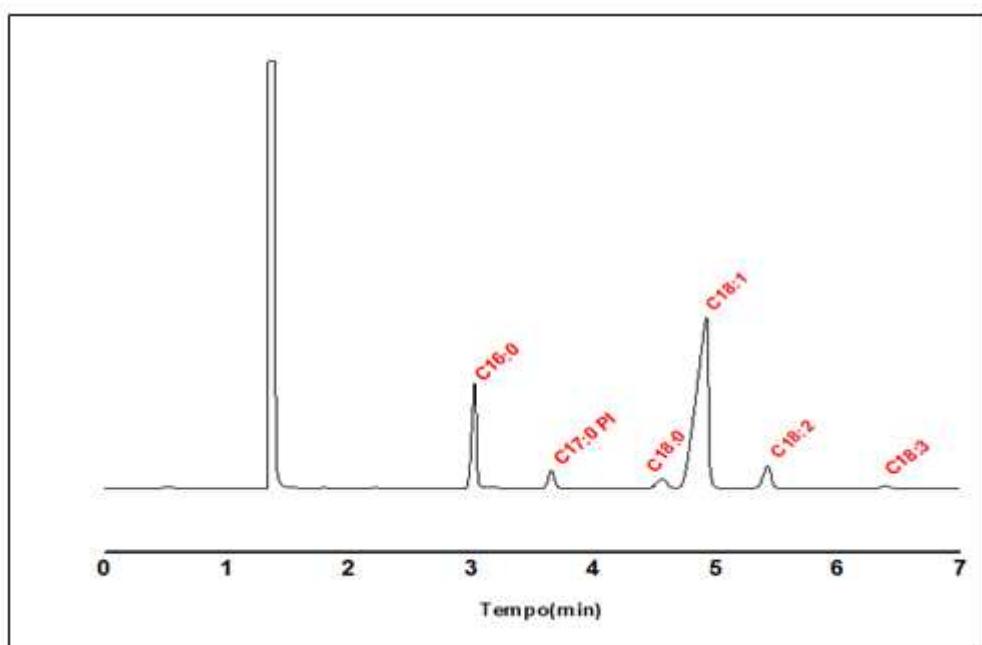


Tabela 12 – Relação dos principais ácidos graxos e suas respectivas composições de ésteres produzidos.

AG Precursor	% OB	Éster Produzido	% EM	% EE
C16:0	17,44	Palmitato de metila/etila	17,93	22,11
C18:0	2,18	Estearato de metila/etila	3,09	2,92
C18:1	70,55	Oleato de metila/etila	71,66	67,94
C18:2	7,03	Linoleato de metila/etila	6,40	6,32
C18:3	1,08	Linolenato de metila/etila	0,74	0,72

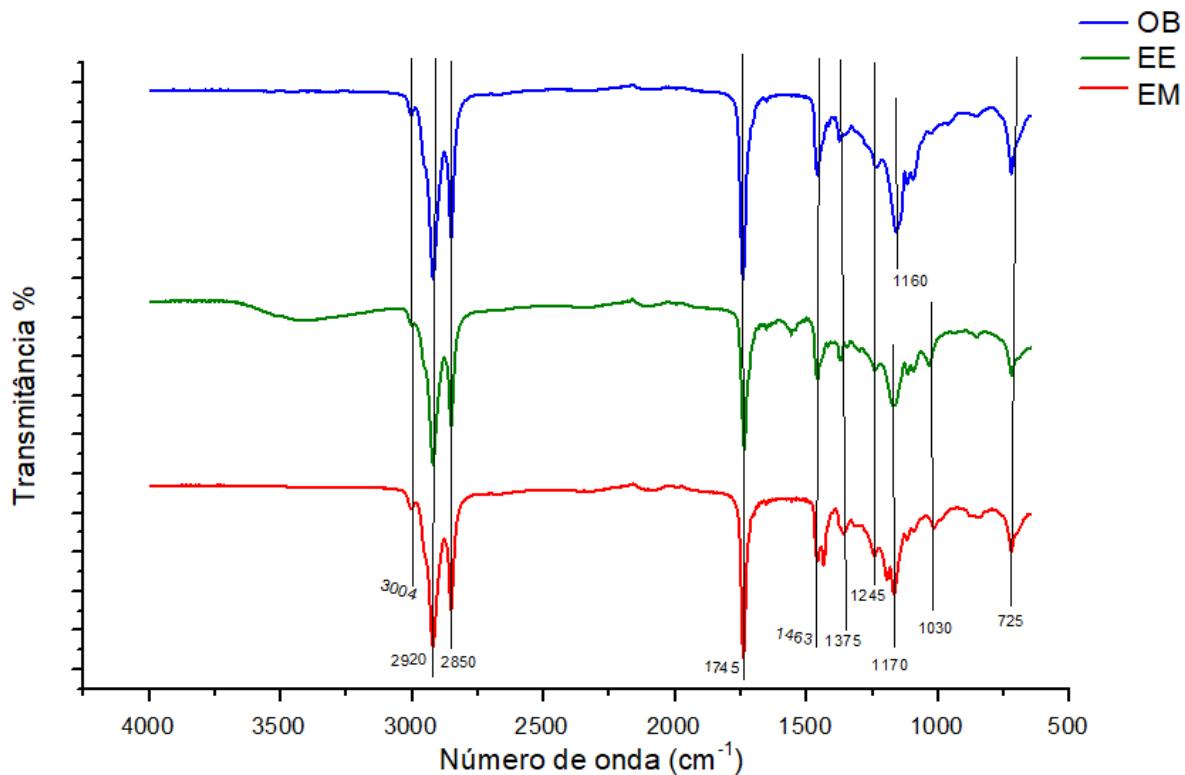
OB: óleo de buriti; EM: éster metílico de buriti; EE: éster etílico de buriti

5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho em amostras do óleo de buriti bruto e seus ésteres etílicos e metílicos a fim de se analisar os principais grupos funcionais presentes.

A Figura 24 apresenta os espectros na região do infravermelho para o OB (óleo de buriti), EM (éster metílico de buriti) e EE (éster etílico de buriti). Podemos visualizar grupos funcionais presente no óleo e nas amostras dos ésteres com diferentes percentuais. Embora haja conversão dos compostos químicos nas reações de transesterificação, os triacilglicerídeos precursores e os ésteres produzidos apresentam basicamente os mesmos grupamentos químicos, gerando espectros com sinais muito parecidos.

Figura 24 – Espectros obtidos na região do infravermelho para amostras de óleo bruto de buriti (OB), ésteres metílicos (EM), e ésteres etílicos (EE) de buriti



Podem-se observar bandas características que podem ser relacionadas às estruturas conhecidas dos triglicerídeos e ésteres. Na região próxima a 3000 cm⁻¹ estão estiramentos simétricos e assimétricos relacionados às ligações (C–H) (ν_s C–H = 2850 cm⁻¹ e ν_{as} C–H = 2920 cm⁻¹), que também produzem as deformações simétrica e assimétrica em 1460 cm⁻¹ e 1375 cm⁻¹ e a deformação em 725 cm⁻¹ referente às ligações (C–H) fora do plano; além de uma pequena banda referente às ligações de C_{sp}² dos compostos insaturados, que aparece em 3004 cm⁻¹. (CASTILHO-ALMEIDA, et al., 2012).

Em 1745 cm⁻¹ tem-se o estiramento intenso característico dos grupamentos carbonila (C=O) e em 1245 cm⁻¹ a deformação atribuída ao grupo (C–C(C=O)–O) (RIZZI, 2008).

As pequenas diferenças observadas são mais significativas no espectro do EM com a presença de picos mais definidos e estreitos. Para as duas amostras de ésteres ainda se observam deslocamentos do estiramento referente ao grupamento (C–O), que ocorre em 1160 cm⁻¹ para os ácidos graxos e em 1170 cm⁻¹ para os ésteres, e o aparecimento de uma pequena banda próxima a 1030 cm⁻¹ referente à ligação (C–O) não acoplada de ésteres. (CASTILHO-ALMEIDA, et al., 2012).

5.3.2 Análise Termogravimétrica

As Figura 25 e 26 apresentam curvas de TGA de duas amostras de ésteres produzidos através do óleo de Buriti por rota metílica e etílica. Tanto as curvas TGA do biodiesel etílico e do metílico de buriti, apresentaram uma única etapa de perda de massa.

A curva da TG apresentada na Figura 25, mostra o início da perda de massa ocorrendo logo após os 120 °C, acumulando uma perda de aproximadamente 20 % de massa até os 190 °C. Essa pequena perda inicial pode ser referente à liberação dos constituintes mais voláteis da mistura que, como apresentado na Tabela 12, têm todos, ponto de ebulição no intervalo de 180 – 185 °C e correspondem a aproximadamente 20 % da composição de EM.

As temperaturas onset (T_{onset}) e offset (T_{offset}) para o evento principal de decomposição EM foram de aproximadamente 185 °C e 255 °C com a maior taxa de decomposição ocorrendo por volta de 225 °C, como indicado pela curva da DTG.

Figura 25 – Curvas TG e DTG para amostra de éster metílico

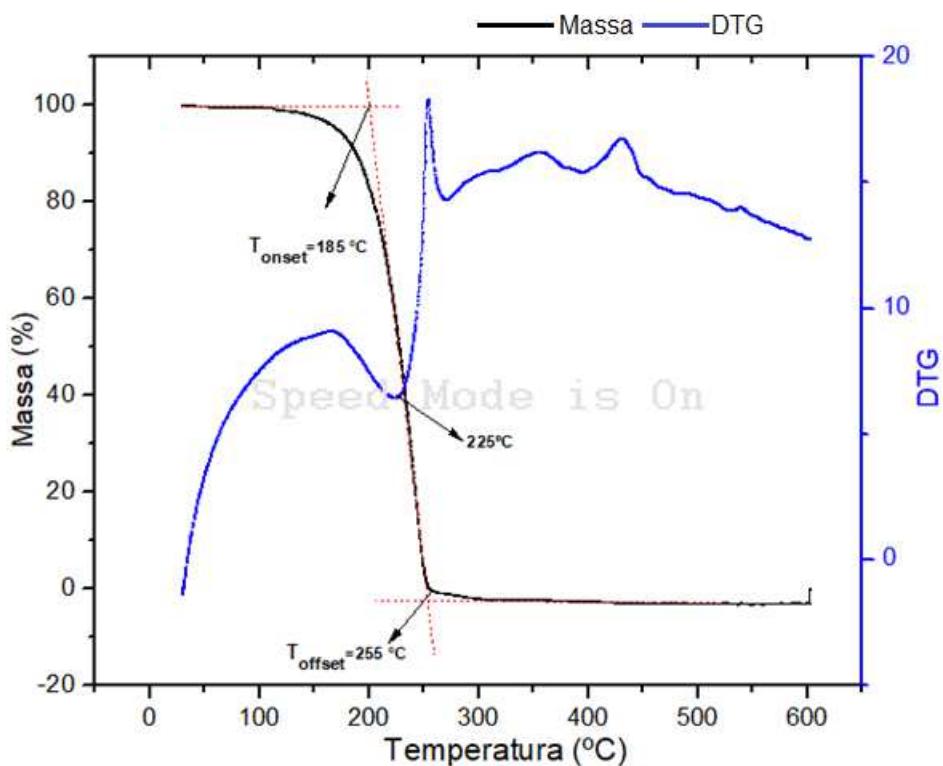
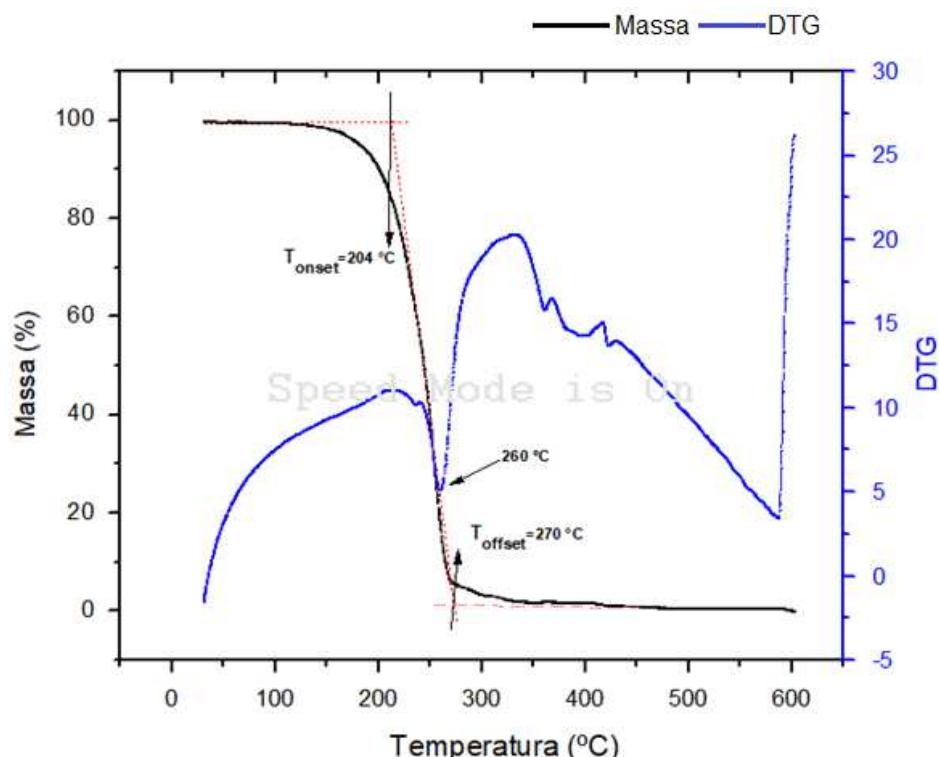


Tabela 13 – Temperaturas de ebulação (TE) dos ésteres constituintes que EM, em °C.

Éster	AG precursor	% em EM	TE (°C)*
Palmitato de metila	C16:0	17,93	185
Esterato de metila	C18:0	3,09	181 - 182
Oleato de metila	C18:1	71,66	218
Linoleato de metila	C18:2	6,4	207 - 208
Linolenato de metila	C18:3	0,74	182

* Fonte: Manual de Produtos Químicos Finos, Sigma-Aldrich, 2008

A figura 26 apresenta as curvas TG/DTG para o EE produzido. As temperaturas onset (T_{onset}) e offset (T_{offset}) para o evento principal de decomposição foram de aproximadamente 204 °C e 270 °C com a maior taxa de decomposição ocorrendo por volta de 260 °C, conforme a curva DTG. O início da perda de massa ocorre na temperatura de 138°C, acumulando uma perda de aproximadamente 10 % de massa até os 190 °C. Assim como no EM essa pequena perda inicial pode ser referente à liberação dos constituintes mais voláteis da mistura, como apresentado na Tabela 13, referente as TE dos principais ésteres constituintes nos EE,

Figura 26 – Curvas TG e DTG para amostra de éster etílico

apresentam ponto de ebulição no intervalo de 180 – 204 °C e correspondem a aproximadamente 7% da composição de EE.

Tabela 14 – Temperaturas de ebulição (TE) dos principais ésteres constituintes dos EE, em °C.

Éster produzido	AG precursor	% em EE	TE (°C)*
Palmitato de etila	C16:0	22,11	194
Estearato de etila	C18:0	2,92	213 – 215
Oleato de etila	C18:1	67,94	216 – 218

* Fonte: Manual de Produtos Químicos Finos, Sigma-Aldrich, 2008

Ao comparar a fase inicial de degradação dos biodieselos, observa-se que o biodiesel metílico tem menor estabilidade térmica, menor ponto de combustão se comparado com o etílico, esta pequena diferença se dá em razão dos diferentes álcoois utilizado na síntese.

5.3.3 Ressonância magnética nuclear de ^1H

Foi utilizado o RMN de ^1H para confirmar a formação dos ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo de Buriti. A Figura 27 apresenta o espectro de RMN de ^1H do óleo de Buriti e as figuras 28 e 29 apresentam o RMN de ^1H da reação metílica e etílica respectivamente.

Figura 27 – RMN de ^1H do óleo de Buriti

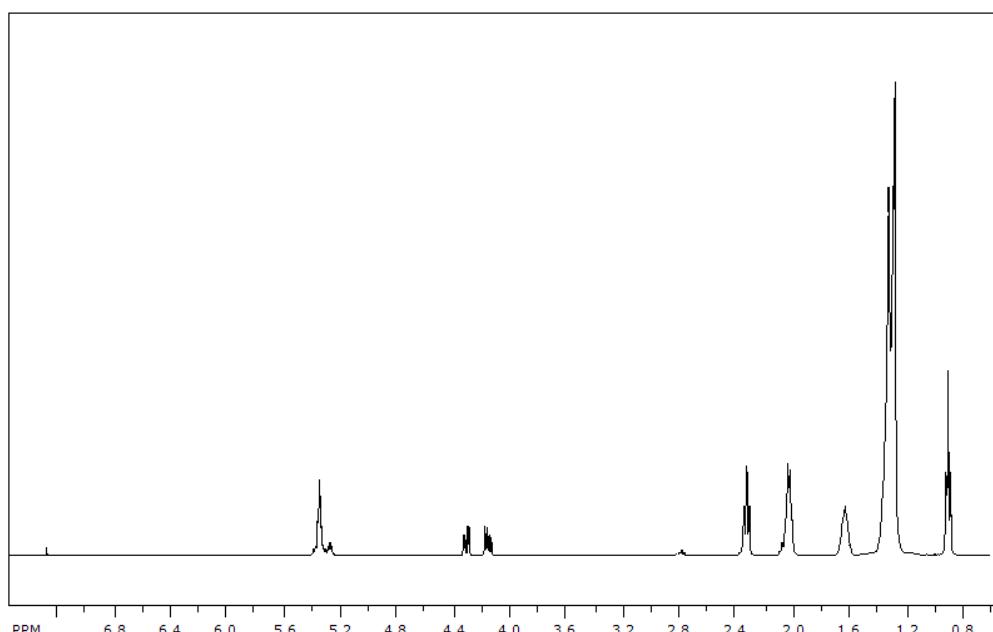


Figura 28 – RMN de ^1H de uma amostra de biodiesel metílico de Buriti

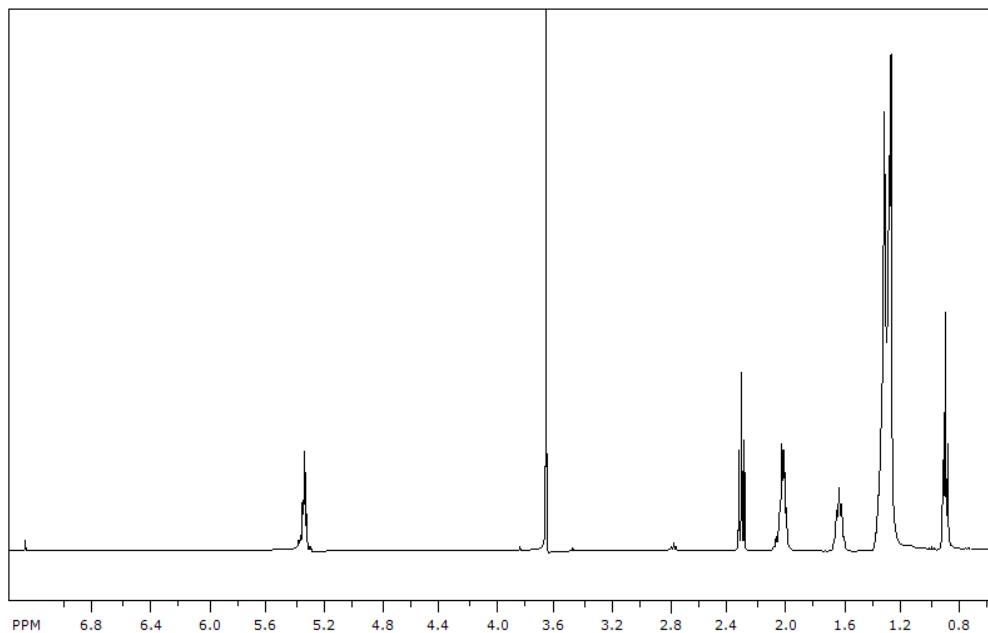
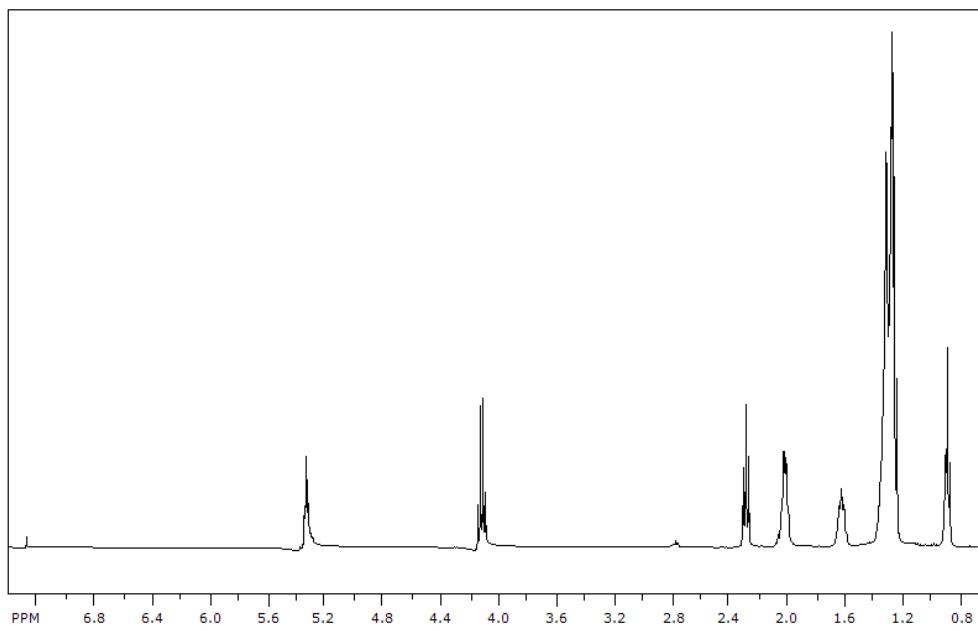


Figura 29 – RMN de ^1H de uma amostra do biodiesel etílico de Buriti



Os sinais encontrados nos espectros de RMN ^1H do biodiesel metílico (Figura 28), confirmam a conversão de forma bastante eficiente.

No espectro do óleo de buriti (Figura 27), nota-se a presença de multipletos na região de 4,0 a 4,4 ppm atribuídos a hidrogênios metilênicos do esqueleto hidrocarbonado do glicerol

nos triacilgliceróis. Esses sinais não foram observados nos espectros dos produtos obtidos, mostrados anteriormente na Figura 24, indicando o desaparecimento do material de partida.

Na Figura 28 observa-se a formação dos ésteres metílicos pela presença de um singuleto em 3,64 ppm, correspondente à presença dos hidrogênios metílicos do grupo metoxila do éster metílico.

No espectro da Figura 29 foi observado a presença de multipleto na região de 4,0 a 4,2, atribuído a hidrogênios do glicerol nos triacilglicerois, o que nos indica que existe material de partida, porém suas características diferentes das observadas na Figura 28 nos faz inferir que ocorreu transesterificação etílica, ainda que parcial.

6 CONCLUSÕES

A partir dos produtos obtidos e dos estudos realizados, pode-se concluir que, a produção dos ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo de Buriti se mostraram muito promissoras, alcançando bons níveis de rendimento, considerando que os parâmetros atuais exigem uma porcentagem de ésteres de no mínimo 96,5% e que as sínteses metílicas e etílicas alcançaram resultados próximos e acima deste limite. Alinhadas ao estudo estatístico, aplicando o DCCR aliado a MSR, essas sínteses podem ser facilmente melhoradas para alcançar rendimentos ainda melhores. O planejamento fatorial permitiu estudar a influência das variáveis na reação de transesterificação. De acordo com a magnitude do efeito a quantidade de catalisador e a razão molar (álcool:óleo) foram as que mais afetaram a transesterificação.

A partir da Superfície de Resposta, enfatizando as interações entre as variáveis, o maior rendimento em massa de biodiesel puro foi obtido com a razão (óleo: álcool) de 1:10, 3% de KOH e tempo de reação de 120 min, para a rota metílica e 1:18, 3% de KOH e tempo de reação de 60 min para a rota etílica. Nessas condições os ésteres metílicos e etílicos apresentaram um rendimento de 98,82% e 98,06%. Os resultados evidenciaram uma das principais vantagens da utilização do planejamento fatorial que é a possibilidade de avaliar o sistema de maneira multivariada, buscando otimizar todas as variáveis que compõe o sistema experimental.

As características físico-químicas do biodiesel metílico e etílico de Buriti avaliadas foram consideradas satisfatórias frente aos padrões de especificações exigidas para o biodiesel, com ressalva para o índice de acidez de ambos os ésteres, metílicos e etílicos, que se mostraram acima do limite do valor exigido pelos padrões atuais. Deste modo, é preciso buscar alternativas para diminuir esses índices, como por exemplo, controlar a acidez do óleo bruto através de um pré-tratamento, como mostra os estudos realizados por VIEIRA, 2011 e VÖLZ, 2009, que aplicam alguns métodos de pré-tratamento para óleos com alto índice de acidez para produção de biocombustíveis, como por exemplo a degomagem e também a utilização de adsorventes orgânicos.

A presente pesquisa também evidenciou que para a produção de biodiesel de buriti os rendimentos por rota metílica e etílica foram semelhantes, o que mostra a viabilidade da utilização do etanol como um dos reagentes na produção do biodiesel, pois o Brasil não teria problema com a disponibilidade dessa matéria prima, além de contribuir com um produto totalmente renovável e de baixa toxicidade, se contrapondo ao seu substituto metanol, que é fóssil e de difícil disponibilidade.

Conclui-se que o óleo de buriti é bastante promissor na produção de ésteres metílicos e etílicos, o que leva a uma maior valorização deste óleo frente ao mercado, proporcionando assim uma melhoria na agricultura familiar de diversas regiões brasileiras que fazem o extrativismo desse fruto e também incentiva a preservação, o cultivo e o aproveitamento do óleo de buriti.

O estudo estatístico se mostrou uma eficiente ferramenta para avaliação dos parâmetros que exercem maior influência sobre o processo de transesterificação metílica e etílica do óleo de buriti, além de diminuir o tempo de pesquisa, desperdício de reagentes e, consequentemente, custos operacionais.

7 REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M.L.S.; GUEDES, I.; ALCANTARA, P.; MOREIRA, S.G.C. **Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil. Vibrational Spectroscopy**, v. 33, p. 127-131, 2003.
[https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(03\)00098-5](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(03)00098-5)

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY - AOCS. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. 5 ed. Champaign, 2005.
<https://doi.org/10.1002/lipi.19970990510>

ASTM D 445-17a, **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)**. American Society for Testing and Materials, 1996.

BIODIESELBR. **Definição de biodiesel.** Disponível em:<<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao.htm>>. Acesso em: 23 out. 2017.

BRANDÃO, K. S. R. et al. **Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Soja com Misturas de Metanol-Etanol**. Analysis, João Pessoa - PB, v. 1, p. 141– 146, 2006. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Transesterifica%25E7%25E3o+1_000g76oadw902wx5ok0wtedt36958h0l.pdf> acesso em: 20 fev. 2018

BRASIL: **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa)** Disponível em:<<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/859495/buriti-mauritia-flexuosa-l>> acesso em 24 jan. 2016.

BRASIL: **Agência Nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP)** <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/producao-de-biocombustiveis/biodiesel>> acesso em: 24 Jan. 2018

BRASIL: **Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN)**. Disponível em:<<http://www.ispn.org.br/>> acesso em: 24 jan. 2016.

CASTILHO-ALMEIDA, E. W. SANTOS, H. F.; MIRANDAO, A. M.; JORIO, A; FERREIRA, E. H. M.; ACHETE, C. A.; ARMOND, R. S. Z.; ANCONI, C. P. A.; ALMEIDA, W. B. **Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja**. Quím. Nova [online]. 2012, v. 35, n. 9, 1752-1757.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900009>

CAVALCANTE, R. M. **Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias- primas.** Dissertação de mestrado, UFRJ, 2010. Disponível em: <<http://epqb.eq.ufrj.br/download/predicao-da-densidade-de-biodiesel.pdf>> acesso em: 20 fev. 2018.

COPENOR. **Companhia petroquímica do Nordeste.** Disponível em: <<http://www3.copenor.com.br/site/index.php/metanol-informacoes-tecnicas/>> acesso em: 29 mar. 2017.

FERREIRA, I. M. **O afogar das Veredas: uma análise comparativa espacial e temporal das Veredas do Chapadão de catalão (GO).** 2003. 242 f. Tese (Doutorado em Geografia) – Instituto de Geociências e Ciências exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/104459>> acesso em: 13 mar. 2018

GERPEN, J. V. **Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology.** v. 86, p. 1097–107, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.005>

HAALAND, P.D. **Experimental design in Biotechnology.** New York: Marcel Dekker, 1989.

KANDA, Luís Ricardo Shigueyuki. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido e de propriedades de excesso em sistemas envolvendo palmitato de etila, ácidos graxos livres, álcoois, água e glicerol.** Curitiba, 2013. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br:8080/dspace/handle/1884/30102>> Acesso em: 14 set. 2016.

KHURSHID, S. N. A. **Biodiesel production by using heterogeneous catalyst.** Stockholm, Março 2014. Disponível em: <<http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:721123/FULLTEXT01.pdf>> Acesso em: 23 nov. 2015.
 DOI: 10.1109/ICSEEA.2017.8267685

LIMA, R. P. **Produção de biodiesel metílico e etílico de oleaginosas: caracterização físico-química e estudos térmicos e cinéticos.** 2016. 102 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências exatas e naturais, Belém. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/8909/1/Tese_ProducaoBiodieselMetilico.pdf> acesso em: 18 fev. 2017

LORENZI, H.; SOUZA, H.M. de; MEDEIROS-COSTA, J.T. de; CERQUEIRA, L.S.C. de; BEHR, N. von. **Palmeiras no Brasil: Nativas e exótica.** Nova Odessa: Plantarum, 1996.303.p.

LORENZI, H.; NOBLICK, L.; KAHN, F.; FERREIRA, E. **Flora brasileira: Arecaceae (palmeiras)**. Instituto Plantarum de Estudos da Flora. Nova Odessa, 2010. 368p.

MACHADO, F. S.; SILVEIRA, M. **Estrutura populacional e aspectos etnobotânicos de *Mauritia flexuosa* L. F. (buriti, Arecaceae) na Amazônia Sul Ocidental, Acre**. In: CONGRESSO DE ECOLOGIA DO BRASIL, 9., 2009, São Lourenço. **Anais...** São Lourenço: 2009.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-67622012000100012>

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo. Varella, 1998. 150p.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza. Tecbio, 2003. 66p.

PATTAMAPROM, C.; PAKDEE, W.; NGAMJAROEN, S. **Storage degradation of palm-derived biodiesels: Its effects on chemical properties and engine performance**. **Renewable Energy**. 37, 412 e 418, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.05.032>

RAIMUNDO, Rodrigo C. **Avaliação de modelos termodinâmicos para aplicação em processos de produção de biodiesel**. Curitiba, 2012. Disponível em: <<http://acervodigital.ufpr.br/bitsream/handle/1884/31727/R%20-20%20RODRIGO%20CESAR%20RAIMUNDO.pdf?sequence=1>> Acesso em: 09 out. 2017.

RESENDE, I. L. M.; SANTOS, F. P.; CHAVES, L. J.; NASCIMENTO, J. L. **Estrutura etária de populações de *Mauritia flexuosa* L. f. (Arecaceae) de veredas da região central de Goiás, Brasil**. Revista Árvore, v. 36, n. 1, p.103-112, 2012.
<https://doi.org/10.1590/S0100-67622012000100012>

RODRIGUES, H. S. **Tese de Doutorado: Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba – *Acrocomia aculeata***. Tese de Doutorado, FFCLRP-USP, 2007.
doi:10.11606/T.59.2007.tde-05062009-105511.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos**. 1 ed. Campinas: Editora Casa do Pão, 2005. 326p. Disponível em: <<https://bdpi.usp.br/item/001692759>> Acesso em: 05 fev. 2018.

SAMPAIO, M. B. **Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do buriti.** Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza, 2011. 80 p.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a Review.** J. Braz. Chem. Soc., v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.
<https://doi.org/10.1590/S0103-50531998000300002>

VIEIRA, J. M. A. **Caracterização e pré-tratamento do óleo de oiticica para a produção de biodiesel.** Dissertação de mestrado, UFPE, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/19020>> Acesso em: 10 out. 2018.

VÖLZ, M. D. A. **Biodiesel a partir de óleos de alta acidez: desenvolvimento de um processo de catálise homogênea.** Dissertação de mestrado, FURG, 2009. Disponível em: <<http://repositorio.furg.br/bitstream/handle/1/6243/dissertacao-maria-dolores-de-avila-volz.pdf?sequence=1>> Acesso em: 11 out. 2018.

WILLIAMS, S. (Ed.). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists.** 19. ed. Arlington: AOAC, 1990. 1141 p.

YUYAMA, L. K. O.; YONEKURA, L.; AGUIAR, J. P. L.; SOUSA, R. F. S. **Biodisponibilidade dos carotenóides do buriti (*Mauritia flexuosa*, L.) em ratos.** Acta Amazonica, Manaus, v. 28, n. 4, p. 409-415, 1998.
<https://doi.org/10.1590/1809-43921998284415>