

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS**

MAIKON APARECIDO SCHULZ DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE ÁCIDO p-TOLUENOSSULFÔNICO
COMO CATALISADOR NA SÍNTESE DE ÉSTERES METÁLICOS DE
ÓLEO DE MACAÚBA**

DISSERTAÇÃO

MEDIANEIRA

2015

MAIKON APARECIDO SCHULZ DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE ÁCIDO p-TOLUENOSSULFÔNICO
COMO CATALISADOR NA SÍNTESE DE ÉSTERES METÁLICOS DE
ÓLEO DE MACAÚBA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Tecnologias Ambientais.

Discente: Maikon Aparecido Schulz dos Santos

Orientadora: Dra Michelle Budke Costa

Coorientador: Dr Daniel Walker Tondo

MEDIANEIRA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S237a Santos, Maikon Aparecido Schultz dos.

Avaliação do emprego de ácido p-toluenossulfônico como catalisador na síntese de ésteres metílicos de óleo de macaúba. / Maikon Aparecido Schultz dos Santos. – 2015.
99 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Michelle Budke Costa.

Co-orientador: Daniel Walker Tondo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Medianeira, 2015.

Inclui bibliografias.

1. Biodiesel. 2. Termogravimetria. 3. Reservas de petróleo. I. Costa, Michelle Budke, orient. II. Tondo, Daniel Walker, co-orient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. IV. Título.

CDD: 363.7 - Ed. 22

Biblioteca Câmpus UTFPR Medianeira
Marci Lucia Nicodem Fischborn 9/1219



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE ÁCIDO p-TOLUENOSSULFÔNICO COMO CATALISADOR NA SÍNTESE DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÓLEO DE MACAÚBA

Por

MAIKON APARECIDO SCHULZ DOS SANTOS

Essa dissertação foi apresentada às 14:00 horas, do dia 01 de abril de dois mil e quinze, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de Tratamento e Valorização de Resíduos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Michelle Budke Costa (Orientadora – PPGTAMB)

Prof. Dr. Daniel Walker Tondo (Coorientador – PPGTAMB)

Prof. Dr. Eduardo Eyng (Membro Interno – UTFPR - PPGTAMB)

Profa. Dra. Juliana Cortez (Membro Interno – UTFPR)

Profa. Dra. Adriana Ferla de Oliveira (Membro Externo – UFPR)

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa

Dedico esta dissertação a todos que direta
ou indiretamente colaboraram para a
realização da mesma.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus pela vida, fé e força para superar todos os obstáculos durante a caminhada.

A minha esposa pela compreensão e pela força nesta caminhada.

Aos meus pais e minha irmã, pelo incentivo e apoio em mais esta etapa e durante toda minha vida.

A minha orientadora Professora Dra Michelle Budke Costa pela dedicação, orientação, correções, sugestões durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu coorientador Professor Dr Daniel Walker Tondo pelos ensinamentos e orientação.

Aos docentes do Programa de Pós Graduação em Tecnologias Ambientais, professores da UTFPR, Câmpus Medianeira, pelo conhecimento transmitido.

Agradeço a todo o colegiado do PPGTAMB pela oportunidade de realização do Mestrado.

Agradeço a todos os colegas discentes, que contribuíram para o crescimento de todos, a partir de suas experiências, troca de informações, auxílio e companheirismo, em especial, ao meu amigo Devanir André Fappi.

Agradeço aos técnicos laboratoriais pela colaboração e auxílio na realização da investigação experimental.

Enfim, agradeço a todos que ajudaram nos momentos difíceis, aos amigos pelas palavras de incentivo, os meus sinceros agradecimentos.

“Olho nenhum viu, ouvido nenhum ouviu,
mente nenhuma imaginou o que Deus
preparou para aqueles que o amam
(1 Coríntios 2:9)”.

RESUMO

SANTOS, Maikon Aparecido Schulz. **Avaliação do emprego de ácido p-toluenossulfônico como catalisador na síntese de ésteres metílicos de óleo de macaúba**. 2015. 99 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2015.

Frente ao cenário de esgotamento das reservas mundiais de petróleo e a demanda mundial por energia renovável, aliado a necessidade de novas tecnologias para produção de biocombustíveis e o potencial energético das palmáceas, o presente trabalho teve por objetivo a síntese de ésteres metílicos, tendo como matéria-prima o óleo da amêndoa de macaúba, a partir da reação de transesterificação empregando o ácido p-toluenossulfônico (95%) como catalisador. Para tanto foi necessário a caracterização do óleo da amêndoa e o estudo e planejamento das variáveis tempo, razão molar óleo:álcool e percentual de catalisador. Em seguida a avaliação do teor de ésteres por termogravimetria dos ensaios de transesterificação, e por fim, com base nestes dados, a obtenção de um modelo matemático que explicasse satisfatoriamente o rendimento em percentual de ésteres em função das variáveis estudadas. Os resultados apontam o ótimo estado de conservação do óleo utilizado bem como sua composição em termos de ácidos graxos, constituída, predominantemente, pelo ácido oleico, composto este, monoinsaturado e formado por uma cadeia carbônica mediana, o que propicia uma boa qualidade ao combustível produzido. Por meio do perfil termogravimétrico e do espectro na região do infravermelho para o óleo da amêndoa de macaúba pôde-se observar a estabilidade térmica do mesmo até cerca de 220°C, com um único intervalo de volatilização, que ocorreu até a temperatura de 420°C, bem como bandas características de absorção dos principais grupos funcionais presentes em suas moléculas, que acabaram se deslocando e alterando suas intensidades de absorção para os ésteres transesterificados. Três planejamentos foram realizados para os ensaios de transesterificação, dois fracionários e um terceiro utilizando a metodologia do Delineamento do Composto Central Rotacional com um fatorial 2², que originou o modelo matemático para o sistema. Com base nos dados obtidos dos planejamentos 1, 2 e 3 foi possível concluir que a faixa de tempo reacional ideal para as condições estudadas é de 2 a 4,5 horas. A razão molar óleo:metanol deve ser superior a estequiometria da reação que é de 1:3. O percentual de catalisador deve ser igual ou superior a 11,5 % para que o teor de ésteres atenda ao exigido pela legislação ANP 2014, que é de 96,5%. A melhor condição encontrada para o rendimento em percentual de ésteres metílicos foi processada utilizando 11,5% de catalisador, razão molar óleo:metanol de 1:6, temperatura de 65°C, 200 rpm de agitação e tempo reacional de 4,25 horas, atingindo um rendimento de 99%. A partir do modelo matemático gerado, foi comprovada a validade deste para as condições experimentais, com um erro percentual médio de 1%.

Palavras-chave: Biodiesel. Óleo da Amêndoa de Macaúba. Transesterificação. Termogravimetria. Planejamento Experimental.

ABSTRACT

SANTOS, Maikon Aparecido Schulz. **Evaluation use of p-toluenesulfonic acid as a catalyst in the synthesis of methyl esters of oil macaúba.** 2015. 99 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2015.

Against the backdrop of the depletion of world oil reserves and global demand for renewable energy, combined with the need for new technologies for production of biofuels and the energy potential of palm trees, this study aimed to the synthesis of methyl esters, with the matter macaúba the raw almond oil from the transesterification reaction using p-toluenesulfonic acid (95%) as catalyst. Therefore it was necessary to characterize the almond oil and the study and planning between time, molar ratio of oil: alcohol and catalyst percentage. Then, the evaluation of the content by thermogravimetric esters of transesterification trials, and finally, on the basis of these data, obtaining a kinetic model to explain the percentage yield of esters according to the variables. The results show the great oil conservation status used and its composition in terms of fatty acids, consisting predominantly by oleic acid, compound this, monounsaturated and formed by a median carbon chain, which provides a good quality to that produced fuel. By means of thermogravimetric profile and the spectrum in the infrared region for macaúba almond oil could observe the thermal stability of about 220°C even with a single range of volatilization, which occurred until the temperature of 420°C and characteristic absorption bands of the main functional groups present in the molecules which eventually moving and changing its absorption intensities for the biodiesel produced. Three schedules were performed for transesterification trials, two and a third fraction using the methodology of the Delineation Central Composite Rotational with a factorial 2^2 , which gave the mathematical model for the system. Based on the data obtained from the plans 1, 2 and 3 it was concluded that the range of reaction time ideal for the conditions studied is 2 to 4,5 hours. The molar ratio of oil: methanol must be greater than the stoichiometry of the reaction is 1:3. The catalyst percentage should be equal to or greater than 11,5% for the income as a percentage of esters meets the required legislation by the ANP in 2014, which is 96,5%. The best condition found for the percentage yield of methyl esters was processed using 11,5% catalyst molar ratio of oil: methanol 1:6, 65°C temperature, 200 rpm agitation and reaction time of 4,25 h, reaching a yield of 99%. From the generated mathematical model has been established for the validity of the experimental conditions, with an average percentage error of 1%.

Keywords: Biodiesel. Oil Macaúba almond. Transesterification. Thermogravimetry. Experimental Design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reação de transesterificação para produção de biodiesel.....	23
Figura 2 - Representação das reações que ocorrem na transesterificação de triglicerídeos	25
Figura 3 - Estrutura molecular do APTS.....	26
Figura 4- Mecanismo da reação de transesterificação catalisada pelo ácido p-toluenossulfônico.....	27
Figura 5- Palmeira e cacho de macaúba.....	29
Figura 6- Composição do fruto da palmeira macaúba.....	30
Figura 7- Sistema operacional para o processo de síntese de ésteres metílicos e funil de separação com óleo transesterificado	52
Figura 8- Termograma hipotético para ilustração da metodologia empregada para a determinação do percentual de conversão do biodiesel produzido	53
Figura 9- Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo da amêndoa de macaúba ..	57
Figura 10 - Termograma do óleo da amêndoa de macaúba	59
Figura 11- Espectro de infravermelho do óleo da amêndoa de macaúba	60
Figura 12- Termograma dos ensaios 1, (C = 8%, R = 1:6 e t = 3 h) e 2 (C = 4%, R = 1:6 e t = 6 h) do planejamento 1, a temperatura de 65°C e 200 rpm de agitação e do óleo da amêndoa de macaúba	63
Figura 13- Espectro de infravermelho do biodiesel (96%) do ensaio 1 (C = 8%, R = 1:6 e t = 3 h)	64
Figura 14- Termograma dos ensaios 12, (C = 8%, R = 1:12 e t = 4 h), 15 (C = 8%, R = 1:12 e t = 2 h) e 21 (C = 11,5%, R = 1:9 e t = 3 h) do planejamento 2	66
Figura 15- Termograma dos ensaios 28 (C = 15% e t = 4 h), 35 (C = 11,5% e t = 4,25 h) e 38 (C = 6,6% e t = 3 h) do planejamento 3, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação	69
Figura 16- Espectro de infravermelho do biodiesel (99%) do ensaio 35, C= 11,25%, t = 4,25 h, R = 1:6, temperatura de 65°C e 200 rpm de agitação	70
Figura 17- Espectro de infravermelho do biodiesel (99%) do ensaio 35, C = 11,25%, t = 4,25 h, R = 1:6, temperatura de 65°C e 200 rpm de agitação e do óleo da amêndoa de macaúba.....	71
Figura 18- Diagrama de Pareto para o rendimento em teor de ésteres, ao nível de confiança de 95%.....	72
Figura 19- Gráfico de superfície de resposta para o parâmetro rendimento em percentual de ésteres, em função do tempo e da porcentagem de catalisador	74
Figura 20- Gráfico de curvas de contorno para o parâmetro rendimento em percentual de ésteres, em função do tempo e da porcentagem de catalisador	74
Figura 21- Termograma dos ensaios de validação 39, 40 e 41 (C= 12,5%, R = 1:6 R e t = 4,12 h).	76
Figura 22- Termograma do ensaio 31 (C = 8% e t = 4 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 91%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação.....	92
Figura 23- Termograma do ensaio 32 (C = 8% e t = 2 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 80%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação.....	92
Figura 24 - Termograma do ensaio 33 (C = 15% e t = 4 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 98%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação.....	93

Figura 25 - Termograma do ensaio 34 (C = 15% C e t = 2 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 93%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação.....	93
Figura 26 - Termograma do ensaio 35 (C = 11,5% e t = 3 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 94%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação.....	94
Figura 27 - Termograma do ensaio 36 (C = 11,5% e t = 3 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 93%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação.....	94
Figura 28 - Termograma do ensaio 37 (C = 11,5% e t = 3 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 94%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação.....	95
Figura 29 - Termograma do ensaio 38 (C = 11,5% e t = 3 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 95%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação.....	95
Figura 30 - Termograma do ensaio 39 (C = 11,5% C e t = 2 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 93%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação.....	96
Figura 31 - Termograma do ensaio 40 (C = 11,5% C e t = 4,25 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 99%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação.....	96
Figura 32 - Termograma do ensaio 41 (C = 11,5% e t = 1,35 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 88%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação.....	97
Figura 33 - Termograma do ensaio 42 (C = 16,4% e t = 3 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 98%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação.....	97
Figura 34 - Termograma do ensaio 43 (C = 6,6% C e t = 3 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 79%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais catalisadores utilizados na síntese de biodiesel	24
Tabela 2 - Dados quantitativos do fruto maduro da palmeira macaúba	30
Tabela 3 - Composição de ácidos graxos livres para o óleo da amêndoa da macaúba	38
Tabela 4 - Especificações técnicas dos equipamentos utilizados nesta pesquisa	43
Tabela 5 - Rampa de temperatura utilizada no forno do CG	47
Tabela 6 - Condições fornecidas pelo planejamento 1, com fatorial 2^{3-1}	48
Tabela 7 - Condições fornecidas pelo planejamento 2, com fatorial 2^{3-1}	49
Tabela 8 - Planejamento 3, DCCR com fatorial 2^2	50
Tabela 9 - Caracterização físico-química do óleo da amêndoa de macaúba	55
Tabela 10 - Composição em ácidos graxos da amostra de óleo da amêndoa	58
Tabela 11 - Planejamento 1, com fatorial 2^{3-1} , e rendimento em teor de ésteres (TGA), a temperatura de 65°C e 200 rpm	61
Tabela 12 - Planejamento 2, com fatorial 2^{3-1} , e rendimento em teor de ésteres (TGA), a temperatura de 65°C e 200 rpm de agitação	65
Tabela 13 - Planejamento 3, DCCR com fatorial 2^2 , e rendimento em teor de ésteres (TGA), a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação	68
Tabela 14- Coeficientes de regressão	72
Tabela 15 - Análise de variância para a resposta conversão em teor de ésteres (intervalo de confiança de 95%)	73
Tabela 16 - Resultados da validação das condições experimentais, realizado em triplicata, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação	75
Tabela 17 - Laudo de análise do sulfonac ATS 95	99

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 INSERÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS NA MATRIZ ENERGÉTICA	18
3.2 BIODIESEL	19
3.2.1 Biodiesel no Brasil	21
3.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO	22
3.3.1 Ácido p-Toluenossulfônico como Catalisador	26
3.4 ÓLEO DE MACAÚBA	29
3.4.1 Propriedades Físico-Químicas do Óleo da Amêndoa de Macaúba	32
3.4.1.1 Índice de acidez	32
3.4.1.2 Índice de peróxido	33
3.4.1.3 Índice de Saponificação	34
3.4.1.4 Densidade	35
3.4.1.5 Teor de umidade e voláteis	35
3.4.1.6 Viscosidade	36
3.4.1.7 Teor de ácidos graxos	36
3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	38
3.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 MATERIAIS	42
4.2 MÉTODOS	43
4.2.1 Caracterização Físico-Química do Óleo da Amêndoa de Macaúba	43
4.2.1.1 Índice de acidez	43
4.2.1.2 Índice de peróxido	44
4.2.1.3 Índice de Saponificação	44
4.2.1.4 Densidade	45
4.2.1.5 Teor de umidade e voláteis	46
4.2.1.6 Viscosidade	46
4.2.1.7 Teor de ácidos graxos	46
4.2.1.7.1 Esterificação da amostra	46
4.2.1.7.2 Cromatografia Gasosa	47
4.2.2 Reações de Transesterificação	48
4.2.2.1 Planejamento fatorial	48
4.2.2.2 Síntese de ésteres metílicos	51
4.2.2.2.1 Análise Termogravimétrica	53
4.2.2.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DA AMÊNDOA DE MACAÚBA	55
5.1.1 Teor de ácidos graxos	57
5.2 SÍNTESE DOS ÉSTERES METÍLICOS	60
5.2.1 Planejamento 1 (P1)	60
5.2.2 Planejamento 2 (P2)	64
5.2.3 Planejamento 3 (P3)	67

5.2.3.1 Análise estatística e validação do modelo experimental	71
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
REFERÊNCIAS.....	81
APÊNDICE A.....	92
ANEXO A	99

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a política mundial tem dado relevância para novas tecnologias que cooperem ecologicamente para um mundo sustentável e menos poluído. Devido à limitação das reservas petrolíferas e o conseqüente aumento dos preços do petróleo, as fontes de energia renováveis, os biocombustíveis, tem sido alvo de intensas investigações (SAMPAIO, 2008).

A maior parte da demanda primária mundial de energia é provinda dos combustíveis fósseis, um dos grandes vilões da emissão de poluentes na atmosfera (MELO, 2012). Com a preocupação mundial sobre o aquecimento global e como resposta ao risco representado pelo efeito estufa, diversos países tem desenvolvido tecnologias que permitem utilizar outras fontes de energia, aumentando a participação dessas em suas matrizes energéticas (PINTO et al., 2012).

As fontes de energia renováveis são aquelas que em geral podem ser repostas em tempo apto de sua utilização, tanto por intervenção de ações antrópicas, como por reposições naturais. As fontes renováveis são potencialmente inesgotáveis, desde que sejam observadas as suas limitações de extração, utilização e reposição em termos de quantidades disponíveis em cada tempo.

Uma das grandes vantagens do emprego de fontes de energia renováveis (particularmente as de origem vegetal) está no fato de produzir compostos menos poluentes, e de menor impacto ambiental em seus processos de queima, além de fazer parte da massa de carbono naturalmente processada pelos vegetais.

Dentre os principais combustíveis renováveis destacam-se o etanol, os óleos vegetais e o biodiesel (RODRIGUES, 2007). Enquanto produto, os biocombustíveis tem todas as características necessárias para substituir o diesel mineral, com a vantagem de ser praticamente livre de enxofre e de compostos orgânicos nocivos ao ser humano (APOLINÁRIO; PEREIRA; FERREIRA, 2012).

A principal forma de obtenção do biodiesel é via reação de transesterificação entre um triglicerídeo, óleo ou gordura de origem animal ou vegetal, álcool e um catalisador, em condições adequadas de temperatura e agitação. Normalmente utiliza-se como solvente metanol ou etanol. A reação é processada em presença de um catalisador e gera metil/etil ésteres (biodiesel) e glicerol como subproduto,

comumente chamado de glicerina (GHESTI, 2006). Os catalisadores usados para a transesterificação podem ser alcalinos, ácidos e enzimáticos.

Os catalisadores utilizados recebem uma atenção especial pelo seu potencial de redução de tempo e custos de produção, além de influenciar diretamente no nível de pureza do produto final.

O ácido p-toluenossulfônico (APTS) é um ácido forte e não oxidante, possuindo características desejáveis para utilização como agente catalítico em processos de transesterificação (BATISTA; JUNIOR; OLIVEIRA, 2012). Seu composto puro chega a custar R\$ 110,00 cada 100g ao passo que o APTS 95% (SULFONAC 95) custa 0,5% deste valor. Devido a suas características peculiares e seu baixo custo, não sendo necessário sua recuperação, o APTS 95% ganha destaque como catalisador no processo de produção de biodiesel.

O uso de óleos vegetais para produção de biodiesel modificou o mercado internacional de oleaginosas. O crescimento da demanda por óleos vegetais vem contribuindo para sua menor disponibilidade, bem como para a elevação nos preços. Tendo em vista este cenário, surge espaço para a exploração de oleaginosas nativas que necessitam de estudos específicos para sua incorporação na matriz energética de forma sustentável (FERREIRA; NASCIMENTO, 2008).

Neste contexto, o fruto da palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata* mart.) desponta como uma matéria-prima promissora para a obtenção de óleos vegetais tendo em vista seu alto teor de óleo na polpa (60% a 70%, em base seca) e na castanha (40% a 50%, em base seca) e sua elevada produtividade (cerca de 6,5 toneladas de óleo por hectare). No Brasil, esta palmeira é nativa em Minas Gerais, Ceará, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, sendo mais abundante na região do cerrado, sendo sua exploração realizada de forma extrativista, aproveitando a ocorrência de grandes populações nessas regiões (CETEC, 1983).

Existem vários relatos de utilização da macaúba como fonte de óleo para fins alimentícios, fabricação de sabões e queima para fins de iluminação e aquecimento. Esta palmácea se destaca como fonte de matéria-prima para a geração de biodiesel pelo seu potencial de produção de óleo por unidade de área, adaptação (beneficiando regiões menos favorecidas a agricultura empresarial), além da possibilidade de utilização em sistemas agrosilvopastoris e viabilidade em plantios de pequeno porte ou associados à agricultura familiar (EMBRAPA, 2010).

Levando em consideração a demanda mundial por energia renovável, o potencial energético das palmáceas, em especial da macaúba e a necessidade de novas tecnologias na produção de biocombustíveis, o presente trabalho visa o desenvolvimento sintético de ésteres metílicos derivados do óleo da amêndoa da macaúba, a partir da reação de transesterificação empregando o ácido p-toluenossulfônico como catalisador.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a síntese de ésteres metílicos, tendo como matéria-prima o óleo da amêndoa de macaúba, empregando o ácido p-toluenossulfônico como catalisador.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o óleo da amêndoa da macaúba empregado como matéria-prima para a obtenção do biodiesel a partir de análises físico-químicas e análises de espectroscopia de infravermelho (IV), termogravimetria (TGA) e cromatografia gasosa (CG);
- Realizar o estudo e planejamento das reações a serem desenvolvidas em relação às variáveis tempo, razão molar óleo:álcool e porcentagem de catalisador (ácido p-toluenossulfônico - APTS);
- Avaliar por TGA o rendimento em percentual de ésteres obtidos;
- Caracterizar os ésteres produzidos utilizando análises de espectroscopia de infravermelho;
- Analisar as variáveis monitoradas, com a finalidade de obter um modelo matemático que explique satisfatoriamente o rendimento em teor de ésteres metílicos e gerar um gráfico de superfície resposta.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INSERÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS NA MATRIZ ENERGÉTICA

Durante a exposição internacional de Paris em 1900, Rudolph Diesel apresentou um motor que tinha um novo sistema de funcionamento, chamado ciclo diesel. Inicialmente, o motor funcionava com óleo de amendoim sem nenhum tratamento prévio, mas logo nas primeiras décadas do século foram introduzidos óleos de outras espécies vegetais. Entretanto, o alto custo de produção destas matérias-primas começava a inviabilizar o emprego de tais biocombustíveis (KNOTHE et al., 2007). Como o petróleo estava se tornando abundante naquela época e tinha baixo custo de refino, a utilização de óleos vegetais como fonte de energia foi substituída pelo óleo refinado de petróleo, chamado de “óleo diesel”. Desde então, os óleos vegetais foram utilizados apenas em casos de emergência na falta de diesel (MA; HANNA, 1999).

Países como Bélgica, Itália, Reino Unido, Portugal, Alemanha, Brasil, Argentina, Japão e China utilizaram óleos vegetais como combustível em motores de combustão interna durante os anos de 1920 e 1930 e, posteriormente, durante a Segunda Guerra Mundial devido à escassez de petróleo (KNOTHE et al., 2007).

Entretanto o esgotamento progressivo das reservas mundiais de petróleo é eminente. A projeção é que o consumo deste combustível seja crescente em todo o mundo. Estima-se que em 2030, o consumo deva ser da ordem de 15,3 bilhões de toneladas de petróleo por ano, de acordo com o cenário base traçado pelo Instituto Internacional de Economia (BARROS; WUST; MEIER, 2008). Sem alteração na matriz energética mundial, os combustíveis fósseis responderiam por 90% do aumento projetado na demanda mundial, até 2030, tornando a matriz insustentável, devido ao caráter não renovável desse combustível.

Frente a esse cenário iniciou-se a busca por meios alternativos de produção de energia, dentre eles o uso de óleos vegetais em motores movidos a óleo diesel (KNOTHE et al., 2007). O alto preço internacional do petróleo, aliado a liberação de gases associados às mudanças climáticas, bem como a preocupação com o

desenvolvimento sustentável, proporcionaram a retomada da intenção do emprego de óleos vegetais em motores movidos basicamente a óleo mineral.

No entanto, a utilização de óleos e gorduras como combustíveis, sem que sejam transformados em biodiesel, é desaconselhada mesmo em misturas de 10%. As diferentes propriedades destes em comparação com os combustíveis, leva à deterioração de materiais, depósitos e problemas funcionais (U.S.DEPARTMENT OF ENERGY, 2006).

Mundialmente, diversas pesquisas têm sido realizadas na busca de formas renováveis de energia, os biocombustíveis, que sejam eficientes em seus processos de produção, vantajosos no balanço energético produtivo e que respeitem o meio ambiente. O Brasil, como outras nações do mundo, está engajado nessas pesquisas e, dentre as ações mitigadoras adotadas, encontra-se a formulação e implantação de políticas públicas de incentivo à utilização de biocombustíveis visando uma redução progressiva da utilização de combustíveis fósseis (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007).

3.2 BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (Lei nº 11.097, 2005).

Denominado de biocombustível por ser proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e resíduos industriais, o biodiesel compõe uma importante oferta para o segmento de combustíveis menos poluentes. Dezenas de espécies vegetais presentes no Brasil podem ser usadas para produção do biodiesel, entre elas soja, palma, dendê, girassol, babaçu, amendoim, macaúba, mamona e pinhão manso (KNOTHE et al., 2007).

Quimicamente, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivado de lipídeos de ocorrência natural, renovável e biodegradável, podendo ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triglicerídeos com

etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático (RAMOS et al., 2003).

De acordo com a Resolução ANP nº 45 (2014), pode ser definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal.

Esse combustível destaca-se por ter muitas vantagens em relação ao diesel convencional: é seguro, renovável, não tóxico e biodegradável, contém quantidades de enxofre insignificantes e sua maior lubricidade aumenta a vida útil dos motores a diesel. De maneira geral o biodiesel é composto por 77% de carbono, 12% de hidrogênio, 11% de oxigênio e traços de nitrogênio e enxofre, resultando na baixa emissão de compostos tóxicos (TOMASEVIC; SILER-MARINKOVIC, 2003).

Além disso, tem um número de cetano elevado (acima de 60 comparado a somente 40 para o diesel regular), um ponto de fulgor elevado (acima de 130°C) e na sua queima emite 70% menos de hidrocarbonetos, 80% menos dióxido de carbono e 50% menos de particulados (PARENTE, 2003).

No aspecto social, a produção de biodiesel gera empregos no plantio de matérias-primas, assistência técnica rural, implantação de usinas de produção e distribuição do combustível (ENCARNAÇÃO, 2008). Outra vantagem é que a fonte de produção do biodiesel pode ser escolhida de acordo com a disponibilidade de matéria-prima de cada região, partindo do princípio de que qualquer ácido graxo pode ser transesterificado em condições favoráveis (ARAÚJO, 2008).

Em virtude da crise energética mundial, houve abertura do mercado consumidor por fontes de energia renováveis, mais baratas e menos poluentes (MIRAGAYA, 2005). Neste contexto, a cadeia produtiva de biodiesel vem sendo desenvolvida no país, afrontando alguns gargalos para sua efetiva consolidação, onde até o presente momento o mais limitante deles tem sido a falta de matéria-prima, em volume e constância (TEIXEIRA, 2005).

3.2.1 Biodiesel no Brasil

O Brasil desenvolve pesquisas sobre biodiesel há quase meio século e foi um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção desse combustível em 1980 (EMBRAPA, 2010).

Em 2004, com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), o qual envolve diversos ministérios como o Ministério de Minas e Energia (MME) e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o país objetivou o incentivo a implementação de forma sustentável, tanto técnica como econômica, da produção e utilização do biodiesel, com enfoque na inclusão social e o desenvolvimento regional, por intermédio da geração de emprego e renda (MENEGETTI; MENEGETTI; BRITO, 2013).

Em 2005, o governo regulamentou a produção e as condições de mercado pela Lei 11.097, de modo a seguir as tendências e iniciativas mundiais de redução de Gases de Efeito Estufa (GEE). Dentre outras disposições estabeleceu a obrigatoriedade da adição de uma porcentagem de biodiesel ao óleo diesel comercializado em território brasileiro. Recentemente a parcela obrigatória de adição do biodiesel ao diesel de petróleo sofreu alteração, com a sanção da Lei 13.033, de 24 de setembro de 2014 que estabeleceu o aumento percentual obrigatório do biodiesel ao óleo diesel, passando para 6% (B6), em julho de 2014, e para 7% (B7) em novembro de 2014. Entretanto, a proporção do biodiesel adicionado ao diesel poderá ser reduzida a 6%, desde que ocorra motivo justificado de interesse público.

Foram produzidos entre 2004 e 2013 cerca de 14 bilhões de litros de biodiesel no Brasil, utilizando como principais matérias-primas óleo de soja, sebo bovino, resíduos de óleo de fritura e óleo de palma, em ordem decrescente de produção (MAPA, 2014). A extensa área geográfica, os climas tropical e subtropical bem como as fronteiras de expansão agrícola do país favorecem o desenvolvimento de uma grande diversidade de culturas usadas na produção de biodiesel.

No que tange as questões sociais, um aspecto de importância governamental na implantação do biodiesel na matriz energética é a regionalização da produção, promovendo o desenvolvimento socioeconômico pela oferta de empregos com aumento da renda local, especialmente na região Nordeste do país (SEBRAE, 2014).

Segundo dados do relatório de 2014 do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), sobre os benefícios ambientais da produção e uso do biodiesel, mostram que o uso de blends de 20% de biodiesel em petrodiesel (B20) reduz a emissão de GEE em 14,5%, e que se for somado todo o biodiesel consumido no país desde 2008, foram evitadas emissões de 21,8 milhões de toneladas de CO₂. Relatam ainda a redução das emissões de hidrocarbonetos em 5%, CO e particulados (fuligem) em 4%, quanto ao uso de B5 (5% de biodiesel em petrodiesel).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) 7 milhões de pessoas morreram por doenças respiratórias provocadas pela poluição atmosférica em 2012. Delas, 2,6 milhões foram relacionadas à inalação de particulados lançados por veículos e indústrias, evidenciando a necessidade da utilização do biodiesel em ambientes urbanos, seja em frações no petrodiesel ou integralmente (B100).

A viação Itaim-Paulista (SP), que utiliza desde 2006 uma mistura B20, e a linha Verde em Curitiba (PR) que utiliza B100 em suas frotas são casos de sucesso e mostram o grande potencial de redução de emissões gasosas e de particulados. No caso da Viação Itaim-Paulista a redução foi de cerca de 220 mil toneladas a menos em emissões de CO₂, 100 toneladas a menos de emissões de enxofre (SO_x) e 5600 toneladas a menos de CO. E na Linha Verde, a redução de particulados atingiu cerca de 90% e de NO_x 80% (MAPA, 2014).

3.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO

O biodiesel pode ser produzido por diferentes processos, como o craqueamento, a esterificação e a transesterificação. As reações de esterificação são as que promovem à conversão dos ácidos graxos livres em ésteres, enquanto a transesterificação se refere à conversão dos triglicerídeos em ésteres e glicerol. A esterificação é uma reação de pré-tratamento dos óleos e gorduras para reduzir a saponificação. Nem sempre é necessário que essa etapa seja realizada, dependendo da qualidade da matéria-prima utilizada, todavia este processo vem sendo muito utilizado em conjunto com a transesterificação com o intuito de

aproveitar os subprodutos, ácidos graxos ou matérias-primas de baixa qualidade para potencializar a produção de biodiesel (GOMES, 2009).

Os processos de produção industrial de biodiesel mais comumente utilizados no Brasil se baseiam na transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, utilizando metanol ou etanol como agente esterificante e catalisadores heterogêneos ou homogêneos, que podem ser de natureza ácida, básica ou enzimática, formando alquil ésteres (biodiesel) e glicerol (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

Também denominada alcoólise, a transesterificação consiste na reação entre três moléculas de álcool com uma molécula de triglicerídeo (óleo), produzindo três moléculas de ésteres alquílicos (biodiesel) e uma de glicerol (KNOTHE et al., 2006). O esquema representativo desta reação é apresentado na Figura 1.

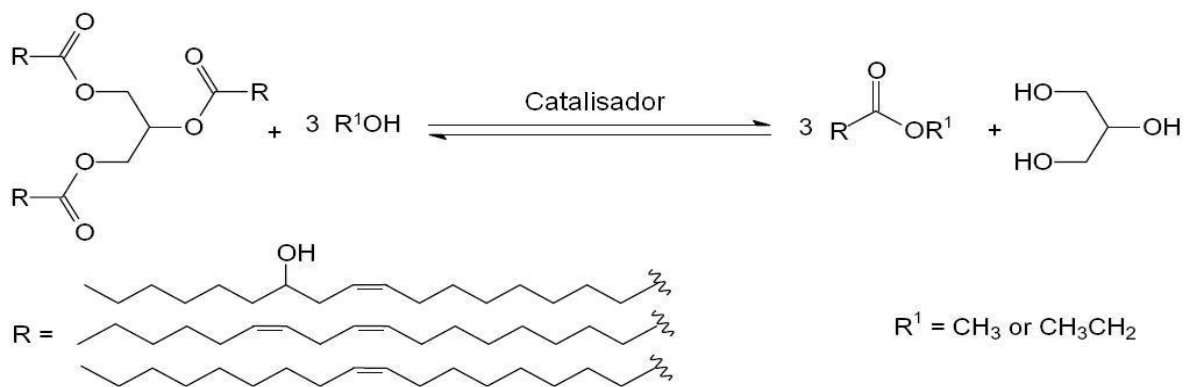


Figura 1- Reação de transesterificação para produção de biodiesel.
 Fonte: Adaptado de Perin et al., 2008.

Para estimular a utilização deste combustível, é necessário diminuir seus custos de produção respeitando diversos parâmetros nacionais e internacionais de qualidade impostos por órgãos de normatização como ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), EN (European Standard) e ASTM (American Society for Testing and Materials). Em meio a intensas pesquisas para que esses objetivos sejam atingidos, os catalisadores ganham destaque, pelo seu potencial de redução de tempo e custos de produção, além de influenciar diretamente no nível de pureza do produto final. Na Tabela 1 é possível observar os principais catalisadores utilizados na atualidade no processo de transesterificação listando suas principais vantagens e desvantagens (HASS, 2005; SILVA et al., 2008; LOZANO, 2010).

Tabela 1 - Principais catalisadores utilizados na síntese de biodiesel

Tipo	Exemplo	Vantagens	Desvantagens
Alcalinos			
Homogêneos	NaOH, KOH	Alta atividade catalítica, baixo custo, cinética favorável, condições de operação simples.	São sensíveis à presença de água e de ácidos graxos livres, os quais consomem o catalisador e levam à formação de géis e sabões.
Heterogêneos	CaO, CaTiO ₃ , CaZrO ₃ , CaOCeO ₂ , CaMnO ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , KOH/Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ /KI, zeólita ETS-10	Fácil separação do catalisador da fase reacional após a síntese podendo ser reutilizado, ou seja, maior tempo de vida do catalisador além de não ser corrosivo.	São sensíveis à presença de água e de ácidos graxos livres, os quais consomem o catalisador e levam à formação de géis e sabões, além do requerimento de alta razão molar óleo:álcool e altas temperaturas reacionais, elevando seus custos de utilização.
Ácidos			
Homogêneos	H ₂ SO ₄ , C ₇ H ₈ O ₃ S	Atua como meio catalítico simultâneo dos processos de transesterificação e esterificação e evita a formação de sabão.	Cinética de reação muito lenta quando comparada a catalisadores alcalinos. Outro inconveniente na utilização dos catalisadores ácidos tem a ver com a sua remoção do biodiesel, visando prevenir possíveis danos às partes integrantes dos motores.
Heterogêneos	TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ , ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ , ZnO/I ₂ , ácido nióbio, zircônia sulfatada	Atua como meio catalítico simultâneo dos processos de transesterificação e esterificação e evita a formação de sabão.	Baixa concentração de sítios ácidos, baixa microporosidade, limitações de difusão e alto custo.

Fonte: Adaptado de HASS, 2005; SILVA et al., 2008; LOZANO, 2010.

No procedimento clássico de produção do biodiesel as maiores complicações estão na qualidade da matéria-prima utilizada, devido à presença dos ácidos graxos livres e a quantidade de água encontrada em sua composição, e a

fase de purificação do éster que envolve a recuperação do catalisador e o álcool que não reagiu (BRASIL, 2005).

Termodinamicamente a reação de transesterificação é reversível, porém na formação de produtos ocorre a separação de fases entre o biodiesel e a glicerina, diminuindo drasticamente os choques moleculares que possibilitariam a conversão de ésteres monoalquílicos em triglicerídeos dependendo da metodologia utilizada (VIOMAR, 2013).

O processo ocorre por meio de um ataque nucleofílico do álcool à carbonila do triglicerídeo acarretando a formação de um diglicerídeo e um monoéster (biodiesel). Em seguida, novamente o álcool ataca a carbonila do diglicerídeo originando um monoglicerídeo e mais um monoéster. Por fim, o último ataque da molécula de álcool ao monoglicerídeo resulta em um monoéster e uma molécula de glicerina, conforme Figura 2 (ABREU; OLIVEIRA; GUERRA, 2010).

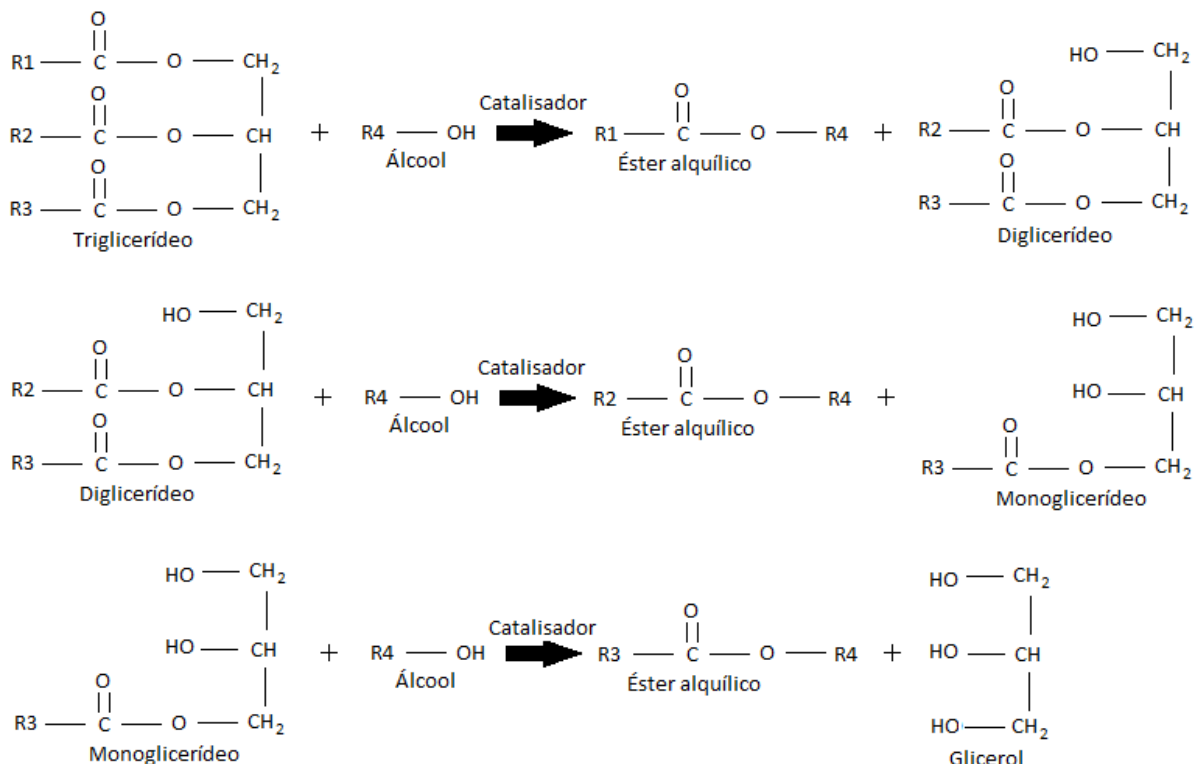


Figura 2 - Representação das reações que ocorrem na transesterificação de triglicerídeos
Fonte: Adaptado de Abreu, Oliveira e Guerra, 2010.

R1, R2, R3 e R4 - radicais compostos por carbono e hidrogênio.

Devido ao caráter reversível do processo, a estequiometria da reação que é de 1:3 (razão molar óleo:álcool), na prática raramente é utilizada. Relações de até 1:12 são empregadas no intuito de deslocar o equilíbrio a favor da geração do

produto (SAAD, 2005). Somente alcoóis simples, tais como metanol, etanol, propanol e butanol, podem ser usados na transesterificação. Porém, os mais utilizados são o etanol e o metanol que, devido ao tamanho da cadeia, proporcionam menor impedimento estérico e a reação se processa com maior rendimento e em menor tempo (SILVEIRA, 2012).

No Brasil, atualmente, uma das prerrogativas da rota etílica frente à metílica, pode ser considerada a disponibilidade desse álcool, de forma difundida em todo território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol *versus* metanol, em certas condições, podem influenciar na opção por um ou outro. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol derivado da cana-de-açúcar, por exemplo, leva vantagem sobre o do metanol quando este último é obtido de derivados do petróleo, pois não levanta tantas preocupações relacionadas à toxicidade (SILVEIRA, 2012). No entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, quando essa suposta vantagem ecológica do etanol pode desaparecer (PARENTE, 2003).

3.3.1 Ácido p-Toluenossulfônico como Catalisador

O ácido p-toluenossulfônico (APTS) é um composto orgânico com fórmula $C_7H_8O_3S$, sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 3. É um sólido branco solúvel em água, alcoóis e outros solventes orgânicos polares. É um ácido forte, sendo um dos poucos ácidos fortes sólidos. Diferentemente de alguns ácidos fortes minerais como o ácido nítrico, ácido sulfúrico e ácido perclórico o APTS não é um oxidante (BATISTA; JUNIOR; OLIVEIRA, 2012).

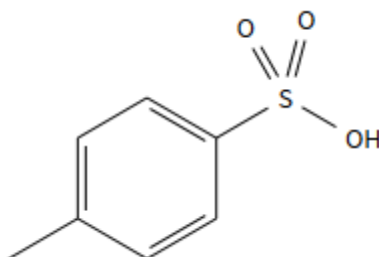


Figura 3 - Estrutura molecular do APTS
Fonte: Adaptado de Batista, Junior e Oliveira, 2012.

Na Figura 4 é possível observar o mecanismo da reação de transesterificação catalisada pelo ácido p-toluenossulfônico.

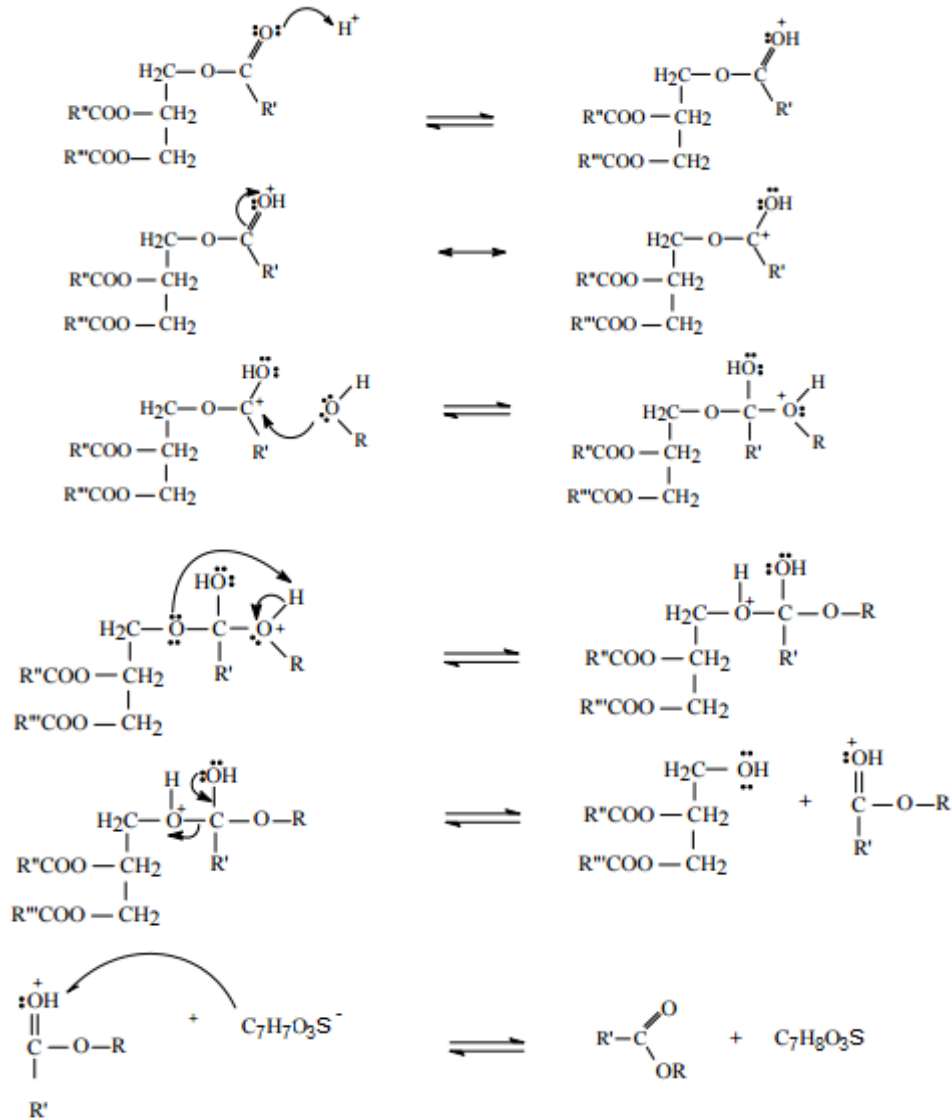


Figura 4- Mecanismo da reação de transesterificação catalisada pelo ácido p-toluenossulfônico
Fonte: Adaptado de Batista, Junior e Oliveira, 2012.

Apesar de suas características peculiares, poucos trabalhos foram encontrados utilizando o APTS como catalisador em reações de transesterificação e nenhum deles avaliando o seu poder catalítico frente ao óleo de macaúba, seja ele da amêndoa ou da polpa. Podem-se observar abaixo os referenciais que utilizaram o ácido p-toluenossulfônico como catalisador em reações de transesterificação. Os rendimentos em teor de ésteres obtidos pelos autores variam significativamente, podendo ser explicado pelas diferentes composições do material de origem a ser

transesterificado, condições reacionais empregadas e pela pureza do catalisador utilizado.

Batista, Junior e Oliveira (2012), utilizaram como catalisador o ácido p-toluenossulfônico (100%) e o solvente metanol em reações de transesterificação da glicerina do processo de produção de biodiesel de óleo de girassol semirrefinado. Obtiveram 95% de conversão empregando 4% de catalisador, 1:9 razão ácido graxos livres (AGL):álcool, 80°C e 2 horas de reação. E, adicionalmente, observaram ainda que temperaturas acima de 80°C proporcionavam diminuição do rendimento, bem como, a elevação do tempo de 2 horas para 4 horas, podendo ser explicado pelo caráter reversível da reação. Relataram ainda o maior rendimento, 96,2%, utilizando 4% de catalisador, 1:20 AGL:metanol, 80°C e 2 horas de reação.

Pietre (2006) relatou a conversão de 73%, em reação de transesterificação de óleo de soja utilizando 5% de catalisador (ácido p-toluenossulfônico 100%), 1:6 de óleo:metanol, 60°C e 1 hora de reação.

Reis et al. (2012), em reações de esterificação dos ácidos graxos presentes em rejeitos de óleo de palma, relataram a conversão de 83% em teor de ésteres, utilizando 5% do catalisador (resina sulfônica comercial Amberlyst / 98% APTS), razão óleo:metanol de 1:5, 6 horas e 60°C. Obtiveram ainda rendimentos entre 96% e 98% em reações de esterificação utilizando o ácido palmítico, láurico, oleico e esteárico catalisados pela resina sulfônica em 6 horas, 90°C e com uma razão óleo:metanol de 1:5.

Hayyan et al. (2010), utilizando o ácido p-toluenossulfônico e metanol em reações de transesterificação do óleo de palma, relataram a conversão de 76,6% empregando 5% de catalisador, 1:10 razão óleo:álcool, 60°C durante 1 hora.

Brandão (2011), ao estudar tecnologias através do aproveitamento da biomassa para a formulação de biocombustíveis, conseguiu rendimento de 87,2% de ésteres, por transesterificação a partir do óleo de soja, utilizando 5% de APTS, 1:9 razão óleo:álcool, 130°C por um período reacional de 10 h.

3.4 ÓLEO DE MACAÚBA

Embora a soja seja muito importante na fase inicial do Plano Nacional de Agroenergia (MAPA, 2006), é imprescindível instigar o desenvolvimento tecnológico de outras culturas, com maior rendimento em óleo por hectare (AMORIM, 2008) e, também, com capacidade de produção em regiões menos favorecidas à agricultura empresarial. Nesta perspectiva, as pesquisas têm sido direcionadas para as palmáceas, por apresentarem potencial de produção de aproximadamente 6.000 litros de óleo/ha ano, ao passo que as culturas anuais variam entre 500 e 1.500 litros/ha ano. Além disso, as palmáceas são viáveis em plantios de pequeno porte ou associados à agricultura familiar.

A palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata*) é apontada como uma das principais alternativas, entre essas palmáceas, para a produção de biocombustíveis, por sua elevada produtividade e resistência à seca (HIANE et al., 2005). São palmeiras arborescentes, espinhosas, com mais de 16 m de altura (SCARIOT; LLERAS; HAY, 1995) e distribuem-se ao longo da América tropical e subtropical, desde o sul do México e Antilhas até o sul do Brasil, chegando ao Paraguai e Argentina, porém estando ausente no Equador e Peru (HENDERSON; GALEANO; BERNAL, 1995). Na Figura 5 pode se observar a foto da palmeira macaúba (5A) e o cacho de seus frutos (5B).



Figura 5- Palmeira e cacho de macaúba
Fonte: Adaptado de CETEC, 1983.

Os frutos da palmeira macaúba apresentam grande potencial para a produção de óleo, com vasta aplicação nos setores industriais e energéticos. O fruto maduro é constituído de um epicarpo duro (casca externa), de um mesocarpo oleoso

e fibroso (polpa), de um endocarpo duro (castanha) e de uma ou duas amêndoas oleosas na região mais interna, como pode ser observado na Figura 6.

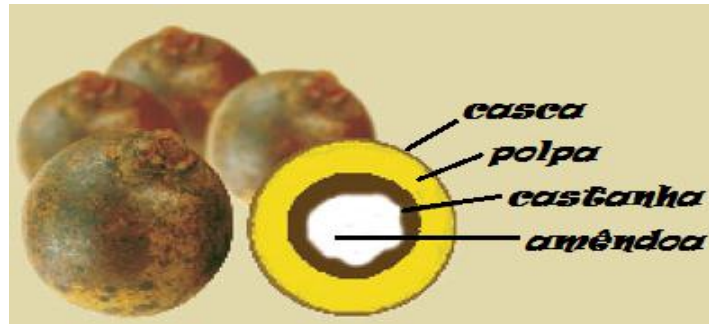


Figura 6- Composição do fruto da palmeira macaúba
Fonte: Adaptado de Rettore e Martins, 1983.

Em valores médios, os frutos maduros no ponto de colheita pesam cerca de 50 gramas e contêm cerca de 23% de óleo, como pode ser observado na Tabela 2 (RETTORE; MARTINS, 1983).

Tabela 2 - Dados quantitativos do fruto maduro da palmeira macaúba
Características do Fruto Fresco

Massa (g)	49,8
Umidade (%)	33,0
Teor de óleo do fruto fresco (%)	22,9
Teor de óleo do fruto seco (%)	34,3

Fonte: Adaptado de Rettore e Martins, 1983.

Sob o ponto de vista qualitativo, as vantagens estão associadas aos potenciais de aplicação dos óleos extraídos do fruto da macaúba em indústrias alimentícias, de cosméticos, de fármacos e de energia (VIEIRA et al., 2005). Além do potencial de lucratividade incidido na comercialização do óleo, a utilização total dos subprodutos é um ponto que agrega valor e distingue o processo industrial de aproveitamento do fruto da macaúba como um processo com nível de utilização da matéria-prima de 100%. Os subprodutos desse processo são: o farelo advindo da separação das fibras do fruto, que possui alto teor de proteína e pode ser utilizado como insumo na produção de ração animal balanceada; e a castanha interna, que, por possuir um alto poder calorífico, pode ser destinada à produção de carvão

vegetal, a ser utilizado em caldeiras ou na produção de coque metalúrgico (RETTORE; MARTINS, 1983). Frente à necessidade atual de fontes alternativas de energia, a macaúba desponta como uma das espécies nativas com maior potencial de fornecimento de óleo para a produção de biodiesel, sendo alvo de vários estudos.

Machado (2013), objetivando alcançar as melhores condições reacionais para obtenção do biodiesel do óleo da amêndoa de macaúba utilizou o delineamento experimental e para validação dos resultados a análise de variância do modelo quanto a conversão de ésteres. O processo utilizado foi realizado em duas etapas, a primeira foi a reação de esterificação, catalisada por H_2SO_4 (2% em massa), razão molar óleo:etanol de 1:9, temperatura de $50^\circ C$ por um período de 2 horas onde o índice de acidez foi reduzido de $19,25 \text{ mgKOH g}^{-1}$ para $1,46 \text{ mgKOH g}^{-1}$. A segunda foi a transesterificação alcalina, onde obteve rendimentos de 99%, utilizando KOH (1,5% em massa), razão molar de 1:6, temperatura de $45^\circ C$ durante um período reacional de 30 minutos.

Mello (2012), analisou as condições reacionais para se obter o rendimento máximo de biodiesel a partir do óleo de mesocarpo da macaúba, avaliando a rota metálica com catálise ácida. As variáveis foram otimizadas usando planejamento fatorial e superfície de resposta. O rendimento máximo foi próximo a 98% obtido com 1% do catalisador H_2SO_4 concentrado, na temperatura próxima a $74^\circ C$ e razão molar óleo:metanol igual a 1:7,6.

Scherer (2013), estudando a produção enzimática de biodiesel em banho de ultrassom empregando o óleo de macaúba, alcançou um rendimento de 70,5% em teor de ésteres, utilizando-se das seguintes condições experimentais: razão molar óleo:etanol de 1:9, temperatura de $65^\circ C$, enzima Novozym 435 (20% em massa) e 240 minutos de tempo reacional.

Michelin et al. (2014), relatam rendimento de 80,1% em teor de ésteres etílicos utilizando óleo de macaúba, extraído da amêndoa, por conversão enzimática, a partir de reações de transesterificação usando lipase imobilizada (Novozym 435) assistida por ultrassom. As condições experimentais empregadas foram, temperatura de $65^\circ C$, enzima (15% em massa), razão molar óleo:etanol de 1:10 e um período reacional de 30 minutos.

Aguieiras et al. (2014), estudaram a produção de biodiesel a partir de óleo da amêndoa da macaúba com etanol, catalisado por um sólido fermentado contendo

a enzima *Rhizomucor miehei*. Relataram a conversão de 91% em teor de ésteres após um período reacional de 8 horas, utilizando uma razão molar de óleo:etanol de 1:3, 40°C e 15,1% (em massa) do sólido fermentado.

Para sua utilização de forma mais eficiente, pesquisas com melhoramento genético, plantio, adubação, espaçamento entre plantas tem sido realizadas com intuito de se obter maiores informações para o estabelecimento de sistemas de produção sustentáveis e que minimizem a sazonalidade e a heterogeneidade dessas culturas, que atualmente são exploradas de forma extrativista, aproveitando a ocorrência de grandes populações principalmente no norte de Minas Gerais (MOTTA et al., 2002; FARIAS, 2010).

O conhecimento da qualidade e da composição do óleo usado para produção de biodiesel é de extrema importância, visto que, é a partir desses dados que se faz o planejamento da rota utilizada para o processo e a decisão sobre a necessidade ou não de pré-tratamento da matéria-prima. Essas informações são obtidas por meio da caracterização das propriedades físico-químicas do óleo utilizado.

3.4.1 Propriedades Físico-Químicas do Óleo da Amêndoa de Macaúba

3.4.1.1 Índice de acidez

O índice de acidez é um dos parâmetros fundamentais para revelar o estado de conservação do óleo, que está relacionado com a pureza, natureza, qualidade, tipo de processamento e condições de conservação. Tecnicamente é a quantidade de ácidos graxos livres em relação ao ácido oleico total. A decomposição dos glicerídeos é acelerada pelo aquecimento e pela luz, e a rancidez um forte indício da presença de ácidos graxos livres. Um grau de acidez elevado é ocasionado, entre outros fatores, pelo mau estado de conservação dos frutos, mau tratamento ou má conservação do óleo levando a decomposição dos glicerídeos (COSTA *et. al.*, 2006).

O índice de acidez segundo AOCS (1998), indica o número de miligramas de KOH necessário para neutralizar 1 g de amostra. É aplicado para óleos ou gorduras marinhas, vegetais, animais e vários produtos derivados destes.

No estabelecimento dos parâmetros de qualidade para aceitabilidade de óleos vegetais é importante que os valores para o índice de acidez sejam os menores possíveis, uma vez que elevados valores são indicativos de alterações pronunciadas, comprometendo a capacidade de utilização dos mesmos, sejam para fins alimentícios ou carburantes (CANDEIA, 2008).

Segundo CETEC (1983), o índice de acidez para o óleo da amêndoa de macaúba pode variar de 0,2 a 0,7 mgKOH g⁻¹. Para Lima (2005), esses valores podem ser discrepantes, caracterizados pelos diferentes tipos de colheita dos frutos, extração e armazenamento. O valor por ele encontrado foi de 1,5 mgKOH g⁻¹. Oliveira et al. (2013), relatou o índice de acidez para o óleo da amêndoa de macaúba na faixa de 4,16 mgKOH g⁻¹.

3.4.1.2 Índice de peróxido

O índice de peróxido é determinado pelo estado de oxidação de óleos e gorduras, e é uma maneira comum de detectar a rancidez. A oxidação é um processo autocatalítico e que se desenvolve em aceleração crescente, uma vez iniciada.

Segundo Borgo e Araujo (2005), os peróxidos são compostos tóxicos resultantes da oxidação de gorduras. Eles são precursores dos compostos finais de degradação (aldeídos, cetonas e álcoois), possibilitando que se observe o grau em que o processo de degradação lipídica está ocorrendo.

O índice de peróxido indica todas as substâncias, em termos de moles ou miliequivalentes de peróxido, por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio. Devido à sua ação fortemente oxidante, os peróxidos orgânicos formados no início da rancificação, atuam sobre o iodeto de potássio, liberando o iodo que será titulado com tiosulfato de sódio em presença de amido como indicador (MORETTO; FETT, 1998).

Esta é a metodologia mais utilizada para avaliar o estado de oxidação de óleos e gorduras (CECCHI, 2003). Segundo Malacrida e Jorge (2003), nos óleos não deve exceder o valor de $10 \text{ meq}1000 \text{ g}^{-1}$ de amostra, indicando uma baixa possibilidade de deterioração oxidativa.

Segundo CETEC (1983), o óleo da amêndoa de macaúba possui índice peróxido próximo a $9,4 \text{ meq}1000 \text{ g}^{-1}$. Para Oliveira et al. 2013, este índice foi de $0,20 \text{ meq}1000 \text{ g}^{-1}$.

3.4.1.3 Índice de Saponificação

Os triacilgliceróis presentes no óleo vegetal podem ser hidrolisados, desprendendo ácidos graxos e glicerol, a hidrólise em meio alcalino, forma sais de ácidos graxos e sabões. Este processo é denominado saponificação, e é o princípio para a fabricação de sabões a partir de triacilgliceróis, na presença de NaOH ou KOH (MARZZOCO; TORRES, 1999).

O índice de saponificação é definido como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama de amostra.

Ele é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triacilgliceróis presentes. É importante para demonstrar a presença de óleos e gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular em misturas com outros óleos e gorduras. Quanto maior o comprimento médio da cadeia de ácido graxo, menos sódio ou potássio será absorvido por peso. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação. De modo superficial, para as gorduras vegetais, quanto mais altos forem os índices de saponificação mais se prestam para fins alimentares (MORETTO; FETT, 1998).

Segundo Ribeiro e Seravalli (2004), a reação de saponificação pode estabelecer o grau de deteriorização e a estabilidade, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar prováveis fraudes e adulterações.

Amaral (2007), determinou para o óleo da amêndoa de macaúba o índice de saponificação de 308 mgKOH g^{-1} , valor superior ao apresentado pela Cetec (1983), que encontrou valores de 221 mgKOH g^{-1} .

3.4.1.4 Densidade

A densidade é uma unidade de concentração expressa pela relação massa/volume, sendo útil para a caracterização de substâncias, bem como para expressar a concentração de soluções. A densidade tem como unidade de medida $\text{g} \cdot (\text{cm}^3)^{-1}$, mas é mais frequentemente expressa em g mL^{-1} . Ao contrário de grandezas como a massa ou o comprimento, designa-se a densidade como grandeza derivada, pois é definida através de outras grandezas, conforme AOCS (1998).

De acordo com CETEC (1983), a densidade do óleo da amêndoa de macaúba a 25°C é de $0,9176 \text{ gm L}^{-1}$, muito próximo ao encontrado por Oliveira et al. (2013), também a 25°C de $0,921 \text{ gm L}^{-1}$.

3.4.1.5 Teor de umidade e voláteis

A determinação da umidade e matéria volátil é um dos parâmetros legais para a avaliação da qualidade de óleos, além de influenciar diretamente no rendimento do processo de transesterificação durante a síntese do biodiesel (AMARAL, 2007).

Segundo Oliveira et al. (2013), o teor de umidade presente no óleo da amêndoa de macaúba é de 1,99%, bem superior ao relatado por CETEC (1983) que encontra-se na faixa de 0,275%.

3.4.1.6 Viscosidade

A viscosidade de um material pode ser definida como a propriedade física dos fluidos que caracteriza a sua resistência ao escoamento (PARK; LEITE, 2014). A viscosidade se apresenta de duas formas distintas, a cinemática e a dinâmica.

A viscosidade cinemática, expressa em unidades centistoke ($1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) corresponde a viscosidade dinâmica dividida pela massa específica do fluido (TEIXEIRA, 2010). A viscosidade dinâmica, expressa em unidades centipoise (cP) é uma medida proporcional à fricção interna de um fluido. Esta fricção torna-se aparente quando uma camada de fluido é forçada a se mover em relação a outra camada, de forma que quanto maior a fricção, maior a força requerida para causar o movimento. Esta força é denominada de tensão de cisalhamento, e quanto maior seu valor, maior será a viscosidade do fluido (BROOKFIELD ENG. LABS, 2006).

A viscosidade é variável nos óleos vegetais e é dependente do grau de insaturação e tamanho das cadeias graxas que os compõem, podendo ser influenciada pela presença de ramificações e posicionamento das insaturações (WAZILEWSKI, 2012; MELO, 2010).

A viscosidade nos óleos pode favorecer as propriedades de lubricidade do biocombustível, entretanto, um valor elevado para este parâmetro pode gerar um produto fora das especificações (ANP Nº 45, 2014), mesmo quando estes são submetidos à reação de transesterificação.

Para Melo (2010) a viscosidade encontrada para o óleo da amêndoa de macaúba foi de 31,92 cSt a 25°C. CETEC (1983), relata valores superiores, em torno de 35,2 cSt na mesma faixa de temperatura. Já Oliveira et al. (2013), define este parâmetro em 29,2 cSt a 25°C.

3.4.1.7 Teor de ácidos graxos

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana. São solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água. A principal

diferença entre um óleo e uma gordura é seu estado físico, de um modo geral, os óleos são descritos como líquidos a temperatura ambiente, enquanto as gorduras como substâncias sólidas (MORETTO; FETT, 1989).

Os óleos e gorduras são formados, principalmente, por triglicerídeos resultantes da combinação de três moléculas de ácido graxo e uma de glicerol. A composição dos ácidos graxos constitui uma parte fundamental da avaliação da qualidade do óleo bruto e de seus produtos de transformação. Para determinar a composição, em ácidos graxos, métodos cromatográficos podem ser utilizados (WUST, 2004).

A distinção dos óleos com base no tamanho de suas moléculas, seu grau de insaturação e a presença ou não de grupos químicos reflete diretamente na qualidade do combustível produzido. Quanto maior a cadeia carbônica, maior o número de cetano, a lubricidade do combustível, o ponto de névoa e o ponto de entupimento, conseqüentemente, moléculas muito grandes dificultam o uso do combustível em regiões mais frias pela necessidade de processos de pré-aquecimento (KNOTHE, 2005).

No que diz respeito às insaturações, quanto menor o número de duplas ligações, maior a cetanagem do combustível, proporcionando uma melhor qualidade de combustão. Em contrapartida um aumento no número de cetano acarreta uma elevação no ponto de névoa e de entupimento. No tocante a armazenagem e transporte, combustíveis com elevada quantidade de insaturações oxidam, degradam e polimerizam mais facilmente, por serem menos estáveis, podendo ocasionar a formação de resíduos sólidos e o decaimento do número de cetano (GOMES, 2009).

Dessa forma tanto o biodiesel de ácidos graxos saturados como os de poli-insaturados possuem alguns inconvenientes, uma vez que possuem altos pontos de névoa e entupimento e número de cetano relativamente baixo respectivamente. Na Tabela 3 pode-se observar a composição em porcentagem de ácidos graxos majoritários para o óleo da amêndoa de macaúba.

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos livres para o óleo da amêndoa da macaúba

		CETEC, 1983		MELO, 2010	
		Saturados	Insaturados	Saturados	Insaturados
Ácido Láurico	(C12:0)	43,6%		34,19%	
Ácido Mirístico	(C14:0)	8,5%		6,96%	
Ácido Palmítico	(C16:0)	5,3%		7,03%	
Ácido Esteárico	(C18:0)	2,4%		3,08%	
Ácido Oleico	(C18:1)		25,5%		39,32%
Ácido Linoleico	(C18:2)		3,3%		5,42%

De um modo geral, o biodiesel resultante de uma matéria-prima com predominância de ácidos graxos monoinsaturados são os que apresentam as melhores condições no tocante a cetanagem, lubricidade, ponto de névoa, ponto de entupimento e estabilidade a oxidação (GOMES, 2009).

3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) ou curva de termogravimetria (TG) fornece dados experimentais acerca da composição e estabilidade térmica de um material ou substância. Esta análise, em condições de atmosfera controlada por resfriamento ou aquecimento, esboça a variação da massa de uma amostra, resultante de uma transformação química ou física em função da temperatura ou tempo (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

A análise termogravimétrica (TGA) permite se estudar o caminho detalhado das alterações que o aquecimento pode provocar nas substâncias, objetivando estabelecer a faixa de temperatura, nas quais o material adquire composição química definida ou temperatura, em que se inicia algum processo de decomposição, sinterização, mudança de fase, etc. Assim as curvas de variação de massa em função da temperatura, obtidas a partir de uma termobalança, permitem chegar a algumas conclusões sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do composto formado após aquecimento (BROWN, 1988).

Chand et al. (2009), objetivando desenvolver uma ferramenta analítica alternativa para monitorar as conversões em ésteres durante reações de transesterificação, quantificaram o biodiesel de soja produzido em rota alcalina por termogravimetria. Estes autores concluíram que a termogravimetria é um método efetivo para o monitoramento das reações de transesterificação, com um erro de 1,5% em relação a espectrometria de ressonância magnética nuclear. Vários estudos sobre o comportamento cinético e a estabilidade térmica e oxidativa de óleos vegetais e do biodiesel têm sido realizados por TGA, porém poucos no que diz respeito ao óleo da amêndoa de macaúba e seu respectivo biodiesel.

Costa et al. (2012), ao analisar o comportamento térmico dos óleos da amêndoa e da polpa de macaúba e seus respectivos biodieseis observaram que os óleos apresentaram maior estabilidade térmica se comparados a seus respectivos ésteres transesterificados, observando a volatilização dos ésteres já a partir de 100°C, enquanto os óleos apresentaram estabilidade até 200°C. O óleo da amêndoa apresentou degradação até 425°C com perda de massa de aproximadamente 98%. O ésteres transesterificados apresentaram mais de um estágio de perda de massa, sendo observado maior eficiência no rendimento em percentual de ésteres para o óleo da amêndoa.

Mello (2012), na avaliação do comportamento térmico do óleo da amêndoa e mesocarpo de macaúba e dos seus respectivos biodieseis utilizando-se da técnica de análise térmica TGA, observaram que o óleo da amêndoa apresenta estabilidade térmica, até aproximadamente 205°C, a partir desta temperatura, observa-se o início da degradação térmica com o primeiro estágio ocorrendo até 520°C, com perda de 94,0% da massa inicial da amostra. Acima de 520°C, a degradação é lenta com perda de massa igual 6,0%, atribuída à decomposição térmica dos compostos polimerizados durante o aquecimento da amostra. As curvas TGA do biodiesel metílico e etílico da amêndoa, apresentaram uma única etapa de perda de massa. Para o biodiesel metílico no intervalo de 84,5°C a 387°C com perda de massa de 97,5% e para o biodiesel etílico no intervalo de 90°C a 333,79°C com perda de massa de 96%, sendo as mesmas atribuídas ao processo de volatilização e/ou decomposição dos hidrocarbonetos, ésteres metílicos e etílicos, respectivamente.

Matos (2011), em estudo sobre a utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes, observou que em atmosfera inerte a decomposição do óleo da

amêndoa de macaúba ocorre em duas etapas. A primeira, mais branda, ocorre com temperatura inicial de degradação igual a 141°C e temperatura final de degradação igual a 287°C, com aproximadamente 12,7% de perda de massa. A segunda etapa da reação ocorre entre as temperaturas 287°C a 417°C com perda de massa de 87,3%. A temperatura onde ocorreu a máxima decomposição do óleo foi de 395°C.

3.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética pode ser dividida em diferentes regiões de energia que correspondem a diferentes técnicas espectroscópicas. A radiação na região do infravermelho corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e a das micro-ondas. A porção de maior utilidade para a química orgânica apresenta números de onda situados entre 400 cm^{-1} e 4.000 cm^{-1} , sendo conhecida como infravermelho médio (SUN, 2009).

A espectroscopia no infravermelho é a medição do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz infravermelha de uma amostra. O comprimento de onda dos feixes de absorção infravermelha é típico de específicos enlaces químicos, e a maior utilidade da espectroscopia infravermelha encontra-se na identificação de moléculas orgânicas e organometálicas. A alta seletividade do método torna possível a estimativa de um analito em uma matriz complexa. Este método implica a análise dos movimentos de rotação e de vibração dos átomos em uma molécula (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Neves et al. (2012), observaram, na análise de espectroscopia na região do infravermelho que os ésteres metílicos resultantes da transesterificação do óleo da amêndoa e da polpa de macaúba apresentaram duas bandas de absorção intensas na região da carbonila (C=O) em torno de 1750 cm^{-1} a 1730 cm^{-1} e de C-O em torno de 1300 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} . Relataram também, bandas em 1742 cm^{-1} , 1362 cm^{-1} , 1243 cm^{-1} e 722 cm^{-1} . Observaram ainda que essas bandas aparecem deslocadas, em relação ao espectro dos óleos, tanto da polpa como da amêndoa, que foram observados em 1745 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} e 720 cm^{-1} .

Rodrigues (2007), observando o espectro de infravermelho do biodiesel do óleo de amêndoa de macaúba, observou a presença de bandas de absorções médias axiais de C-O entre 1170 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} referentes aos ésteres alquílicos (metílicos e etílicos); absorções próximas a 750 cm^{-1} referente aos grupos metilenos $(-\text{CH}_2)_n$ e absorções em banda forte próxima a 1750 cm^{-1} referentes aos grupos carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) dos ésteres.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A caracterização físico-química do óleo da amêndoa de macaúba, bem como os ensaios de transesterificação foram realizados no Laboratório de Química Orgânica e Materiais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Medianeira. As análises termogravimétricas, de cromatografia a gás e de espectroscopia na região do infravermelho, foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas e Espectrometria de Combustíveis e Materiais do próprio câmpus.

4.1 MATERIAIS

Os reagentes adquiridos em grau analítico (P.A.) e usados sem tratamento prévio, foram: Álcool metílico 99,8% (Alphatec); Álcool etílico 95% (Alphatec); Fenolftaleína; Hidróxido de potássio 85% (LabGuard); Hidróxido de sódio 98% (Vetec); Ácido acético 99,7% (Biotec); Clorofórmio 99,8% (Alphatec); Iodeto de potássio 96% (Merck); Amido (Cromoline); Tiosulfato de sódio 99,5% (Vetec); Ácido Clorídrico 37% (Biotec); Ácido nítrico 65% (Alphatec); Ácido sulfúrico 96% (Vetec).

A obtenção do óleo da amêndoa de macaúba foi realizada de forma comercial por meio de uma cooperativa sem fins lucrativos estabelecida por 35 organizações comunitárias de sete estados brasileiros (MA, TO, PA, MG, MS, MT e GO) que desenvolve atividades produtivas a partir do uso sustentável da biodiversidade do cerrado, mais especificamente originário da Comunidade de Riacho D'Anta, em Montes Claros - MG, onde vivem cerca de 40 famílias agroextrativistas.

O catalisador utilizado, o ácido p-toluenossulfônico 95% (Sulfonac APTS 95), foi obtido de forma comercial da empresa Sisterquímica S/A, com sede na cidade de Jandira – SP. As especificações técnicas dos equipamentos utilizados no desenvolvimento desta pesquisa estão na tabela 4.

Tabela 4 - Especificações técnicas dos equipamentos utilizados nesta pesquisa

Equipamentos	Características	Modelo (Marca)
Agitador magnético com aquecimento	650 W	752 - A (Fisatom)
Balança analítica	0,001 g a 210 g	Q – 500L210C (Quimis)
Cromatógrafo - FID		Clarus 680 (PerkimElmer)
Espectrofotômetro de infravermelho		Spectrum 100 (PerkimElmer)
Picnômetro	20°C / 25 mL	Tec – 198225 (Tec – Labor)

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização Físico-Química do Óleo da Amêndoa de Macaúba

A caracterização do óleo foi realizada por meio de análises do índice de acidez, peróxido e saponificação, teor de umidade, densidade, viscosidade e teor de ácidos graxos.

4.2.1.1 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez foi realizada em triplicata com base no procedimento descrito por American Oil Chemists Society (AOCS, 1998).

Foram adicionadas 2,0 g de óleo em um erlenmeyer, adicionaram-se 100 mL de álcool etílico 95% e 2 mL de fenolftaleína 1%. Titulou-se com hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ até o aparecimento da cor rósea, relativo ao ponto de viragem. Para os cálculos do índice de acidez, expresso em percentual de ácidos graxos livres, aplicou-se a equação 1.

$$\text{Índice de acidez} = B \cdot N \cdot 28,2 / A \quad (1)$$

Onde:

B: Volume gasto de NaOH;

N: Normalidade da solução de hidróxido de sódio;

A: Massa da amostra;

28,2: Índice oriundo de amostra padrão de ácido oleico.

4.2.1.2 Índice de peróxido

A determinação do índice de peróxido foi realizada em triplicata e baseado no procedimento descrito por AOCS (1998).

Foram adicionadas 5,0 g da amostra em um erlenmeyer seguido da dissolução em 25 mL de solução de ácido acético-clorofórmio (3:2 v/v) e da adição de 1,0 mL de solução saturada de iodeto de potássio. Ao abrigo da luz a amostra ficou em repouso por cinco minutos sendo adicionado posteriormente 75 mL de água destilada e 2,0 mL de solução de amido 1%. O iodo liberado foi titulado com solução de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, até o desaparecimento da coloração azul. Realizou-se a prova em branco nas mesmas condições, sem a presença da amostra de óleo (AOCS Cd8b-90). Para os cálculos do índice de peróxidos, expresso miliequivalentes de peróxido em 1000 g da amostra, aplicou-se a equação 2.

$$\text{Índice de peróxido} = [(A - B) \cdot N \cdot f \cdot 1000] / P \quad (2)$$

Onde:

A: Volume de tiosulfato de sódio consumido na titulação da Amostra;

B: Volume de tiosulfato de sódio consumido na titulação da Amostra Branca;

N: Normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

f: Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio;

P: Peso da amostra.

4.2.1.3 Índice de Saponificação

A determinação do índice de saponificação foi realizada em triplicata e seguindo a metodologia AOCS (1993), solubilizou-se 2 g da amostra de óleo em 25

mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sendo aquecida a solução em refluxo por 30 minutos, e titulando-a com ácido clorídrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ até o desaparecimento da cor rosa, utilizando-se de 1 mL de solução alcoólica de fenolftaleína a 1% como indicador da titulação. Foi preparada uma prova em branco e procedeu-se a análise simultaneamente com a amostra e foram anotados os volumes gastos de ácido clorídrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ nas titulações da amostra e branco. O índice de saponificação pode ser calculado por meio da equação 3.

$$\text{Índice de Saponificação} = (B - A) \cdot N \cdot 56,1 / W \quad (3)$$

Onde:

A: Volume da solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizado na titulação da amostra;

B: Volume da solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizado na titulação do branco;

N: Normalidade da solução de HCl;

W: Massa da amostra de óleo.

4.2.1.4 Densidade

Para determinação da densidade utilizou-se um picnômetro de 25 mL previamente pesado, adicionou-se aproximadamente 25 mL de óleo e pesou-se. Em seguida, lavou-se o picnômetro com solução sulfonítrica para retirada de gordura residual na superfície vítrea e adicionou-se aproximadamente 25 mL de água destilada a 20°C , como padrão, e pesou-se, o procedimento foi realizado em triplicata. O cálculo da densidade foi feito de acordo com a equação 4:

$$D_x = m_x / m_{\text{água}} \quad (4)$$

Onde:

D_x : Densidade relativa da amostra;

m_x : Massa da amostra de óleo;

$m_{\text{água}}$: Massa da amostra de água.

4.2.1.5 Teor de umidade e voláteis

Inicialmente secou-se a placa de Petri em uma estufa a 105 °C durante 1 hora. Após esse período a mesma foi colocada em um dessecador para resfriar. Posteriormente pesou-se a placa vazia (B) e adicionou-se aproximadamente 5 g de óleo (A), sendo a amostra levada novamente a estufa a 105 °C por 1 hora, em seguida colocada no dessecador para resfriar. Por fim levou-se a amostra outra vez a estufa a 105 °C, porém por um período de 2 horas, sendo posteriormente resfriada no dessecador e pesada (C) (AOCS Da-2^a-48), o procedimento foi realizado em triplicata. O teor de umidade e voláteis pode ser calculado por meio da equação 5.

$$\text{Percentual de umidade e voláteis} = 100 - [(C - B) / A] \cdot 100 \quad (5)$$

4.2.1.6 Viscosidade

A determinação da viscosidade dinâmica foi conduzida em reômetro Brookfield, modelo DV-III Basic, utilizando o *spindle* LV2 e rotação de 100 rpm, operando com controlador de temperatura programável Brookfield, modelo TC-602 Controller a 25°C.

4.2.1.7 Teor de ácidos graxos

4.2.1.7.1 Esterificação da amostra

A esterificação foi feita de acordo com o método de esterificação descrito por Hartman e Lago (1973).

Foram pesados 500 mg de óleo, adicionaram-se 5,0 mL de solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ em metanol e a mistura foi levada para aquecimento em refluxo

por 5 minutos. Após foram adicionados 15,0 mL do reagente de esterificação (preparado a partir da mistura de 2,0 g de cloreto de amônio, 60,0 mL de metanol e 3,0 mL de ácido sulfúrico concentrado, aquecida por aproximadamente 15 minutos), a mistura foi aquecida em refluxo por mais 3 minutos e, em seguida, foi transferida para um funil de separação juntamente com 25,0 mL de éter de petróleo e 50,0 mL de água deionizada. Após agitação e separação das fases, descartou-se a fase aquosa. Adicionou-se 25,0 mL de água deionizada à fase orgânica, agitou-se e após a separação das fases, a aquosa foi descartada e o procedimento repetido. A fase orgânica foi coletada, o solvente evaporado em evaporador rotativo e o resíduo foi removido sob fluxo de nitrogênio. Os ésteres metílicos foram solubilizados em n-heptano para injeção no cromatógrafo a gás (CG).

4.2.1.7.2 Cromatografia Gasosa

A rampa de temperatura utilizada no forno do CG para análise pode ser visualizada na Tabela 5.

Tabela 5 - Rampa de temperatura utilizada no forno do CG

Rampa do forno	Taxa (°C.min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo mantido (min)
Inicial	00	65	4
1	15	170	10
2	6	220	30

A quantidade de amostra injetada foi de 1 µL, com um Split de 50:1, a temperatura do injetor foi de 230°C com uma vazão do gás de arraste de 1,30 mL min⁻¹ de hélio. O detector de ionização em chama (FID) operou na temperatura de 220°C e com vazão de 450 mL min⁻¹ para o ar sintético e 45 mL min⁻¹ para o hidrogênio. O aparelho utilizado para este estudo foi um CG FID da marca PerkinElmer modelo Clarus 680, com coluna capilar Elite Wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

4.2.2 Reações de Transesterificação

4.2.2.1 Planejamento fatorial

Antecedendo a síntese dos ésteres metílicos empregou-se um planejamento para definir as condições a serem trabalhadas.

Para o planejamento 1 os níveis (nível -1 e +1) das variáveis que regulam o processo de produção do biodiesel, que englobam a razão molar óleo:metanol, percentual de catalisador (em massa), tempo da reação (h), temperatura (°C) e agitação (rpm) foram definidos utilizando pesquisas bibliográficas. Adotou-se a metodologia de planejamento experimental fracionário, com um fatorial 2^{3-1} , em duplicata e com réplicas no ponto central, utilizando o programa computacional Minitab (versão 17) para geração da matriz do delineamento experimental. Na Tabela 6 pode ser visualizada as condições fornecidas bem como os intervalos de estudo das variáveis do planejamento 1.

Tabela 6 - Condições fornecidas pelo planejamento 1, com fatorial 2^{3-1}

Ensaio	Tempo (h) [t]	Catalisador (%) [C]	Razão molar óleo:metanol [R]
1	3 (-1)	8 (1)	1:6 (-1)
2	6 (1)	4 (-1)	1:6 (-1)
3	4,5 (0)	6 (0)	1:9 (0)
4	6 (1)	8 (1)	1:12 (1)
5	3 (-1)	4 (-1)	1:12 (1)
6	6 (1)	8 (1)	1:12 (1)
7	3 (-1)	8 (1)	1:6 (-1)
8	4,5 (0)	6 (0)	1:9 (0)
9	6 (1)	4 (-1)	1:6 (-1)
10	3 (-1)	4 (-1)	1:12 (1)

O planejamento 2 foi realizado com base nos dados obtidos do planejamento 1, sendo as variáveis definidas a partir dos resultados encontrados. Para este adotou-se a metodologia de planejamento fracionário, com um fatorial 2^{3-1} , em triplicata e com réplicas no ponto central, utilizando o *software* minitab 17 para

geração da matriz do delineamento experimental. As condições fornecidas assim como os intervalos analisados das variáveis no planejamento 2 podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições fornecidas pelo planejamento 2, com fatorial 2^{3-1}

Ensaio	Tempo (h) [t]	Catalisador (%) [C]	Razão molar óleo:metanol [R]
11	4 (1)	15 (1)	1:12 (1)
12	4 (1)	8 (-1)	1:6 (-1)
13	4 (1)	8 (-1)	1:6 (-1)
14	3 (0)	11,5 (0)	1:9 (0)
15	2 (-1)	8 (-1)	1:12 (1)
16	3 (0)	11,5 (0)	1:9 (0)
17	2 (-1)	8 (-1)	1:12 (1)
18	4 (1)	8 (-1)	1:6 (-1)
19	2 (-1)	15 (1)	1:6 (-1)
20	4 (1)	15 (1)	1:12 (1)
21	3 (0)	11,5 (0)	1:9 (0)
22	4 (1)	15 (1)	1:12 (1)
23	2 (-1)	8 (-1)	1:12 (1)
24	2 (-1)	15 (1)	1:6 (-1)
25	2 (-1)	15 (1)	1:6 (-1)

As variáveis independentes para ambos os planejamentos foram: a razão óleo:metanol, teor de APTS, o tempo e a variável dependente: o rendimento em teor de ésteres, este definido por análises termogravimétricas. A temperatura utilizada foi a mesma para todos os experimentos, aproximadamente 65°C, a qual mantém o sistema sob refluxo, bem como a frequência de agitação que foi mantida a 200 rpm.

Com base nos dados obtidos e objetivando alcançar rendimentos em teor de ésteres acima de 96,5%, atendendo a legislação ANP 2014, um terceiro planejamento foi realizado, este utilizando a metodologia do Delineamento do Composto Central Rotacional (DCCR) e o software minitab 17 para geração da matriz experimental. As variáveis independentes para o planejamento foram: o teor de APTS e o tempo e a variável dependente: o rendimento em teor de ésteres, este definido por análises termogravimétricas. A temperatura utilizada foi a mesma para

todos os experimentos, aproximadamente 65°C, bem como a frequência de agitação que foi mantida a 200 rpm e a razão molar óleo:álcool que foi fixada em 1:6. Na Tabela 8 pode ser visualizada as condições fornecidas bem como os intervalos de estudo das variáveis do planejamento 3.

Tabela 8 - Planejamento 3, DCCR com fatorial 2²

Ensaio	Tempo (h) [t]	Catalisador (%) [C]
26	4 (1)	8 (-1)
27	2 (-1)	8 (-1)
28	4 (1)	15 (1)
29	2 (-1)	15 (1)
30	3 (0)	11,5 (0)
31	3 (0)	11,5 (0)
32	3 (0)	11,5 (0)
33	3 (0)	11,5 (0)
34	3 (0)	11,5 (0)
35	4,41 (1,41)	11,5 (0)
36	1,59 (-1,41)	11,5 (0)
37	3 (0)	16,4 (1,41)
38	3 (0)	6,6 (-1,41)

DCCR: Delineamento do Composto Central Rotacional

Visando a elaboração de um modelo matemático, a partir da avaliação estatística dos dados obtidos para as condições empregadas em função do rendimento alcançado, primeiramente foi elaborado um Gráfico de Pareto para análise da significância de cada parâmetro e posteriormente calculado os coeficientes de regressão apresentados ao modelo para ajustar a equação de rendimento predito (equação 1).

$$\text{Rendimento predito} = \text{Média CR} + \text{CRt} \cdot (t) - \text{CRt}^2 \cdot (t^2) + \text{CRC} \cdot (C) - \text{CRC}^2 \cdot (C^2) - \text{CRt:C} \cdot (t:C) \quad (1)$$

Onde:

CR: Coeficiente de regressão;

CRt: Coeficiente de regressão aplicado ao tempo;

CRt²: Coeficiente de regressão aplicado ao termo quadrático do tempo;

CRC: Coeficiente de regressão aplicado ao catalisador;

CRC²: Coeficiente de regressão aplicado ao termo quadrático do catalisador;

CRCt: Coeficiente de regressão aplicado a interação do tempo com o catalisador;

t: Tempo; e

C: Catalisador.

4.2.2.2 Síntese de ésteres metílicos

Em um balão com condensador de refluxo acoplado, como pode ser observado na Figura 7A, foi adicionado aproximadamente 10 g de óleo da amêndoa de macaúba, que permaneceu em aquecimento em banho maria até atingir a temperatura reacional. Paralelamente quantidades adequadas de álcool metílico e catalisador (ácido p-toluenossulfônico) foram misturadas em um becker. Na sequência a solução preparada foi adicionada ao óleo previamente aquecido. A contagem do tempo iniciou-se com o selamento do balão e o início da agitação (200 rpm). As quantidades de catalisador, os tempos reacionais bem como as razões molares óleo:metanol empregadas obedeceram ao planejamento previamente estabelecido.

Após o período reacional o conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação, Figura 7B, onde permaneceu em repouso por 24 horas, após este período o líquido mais denso foi escoado para um recipiente identificado, já o líquido menos denso, passou por um processo de lavagem para sua purificação.

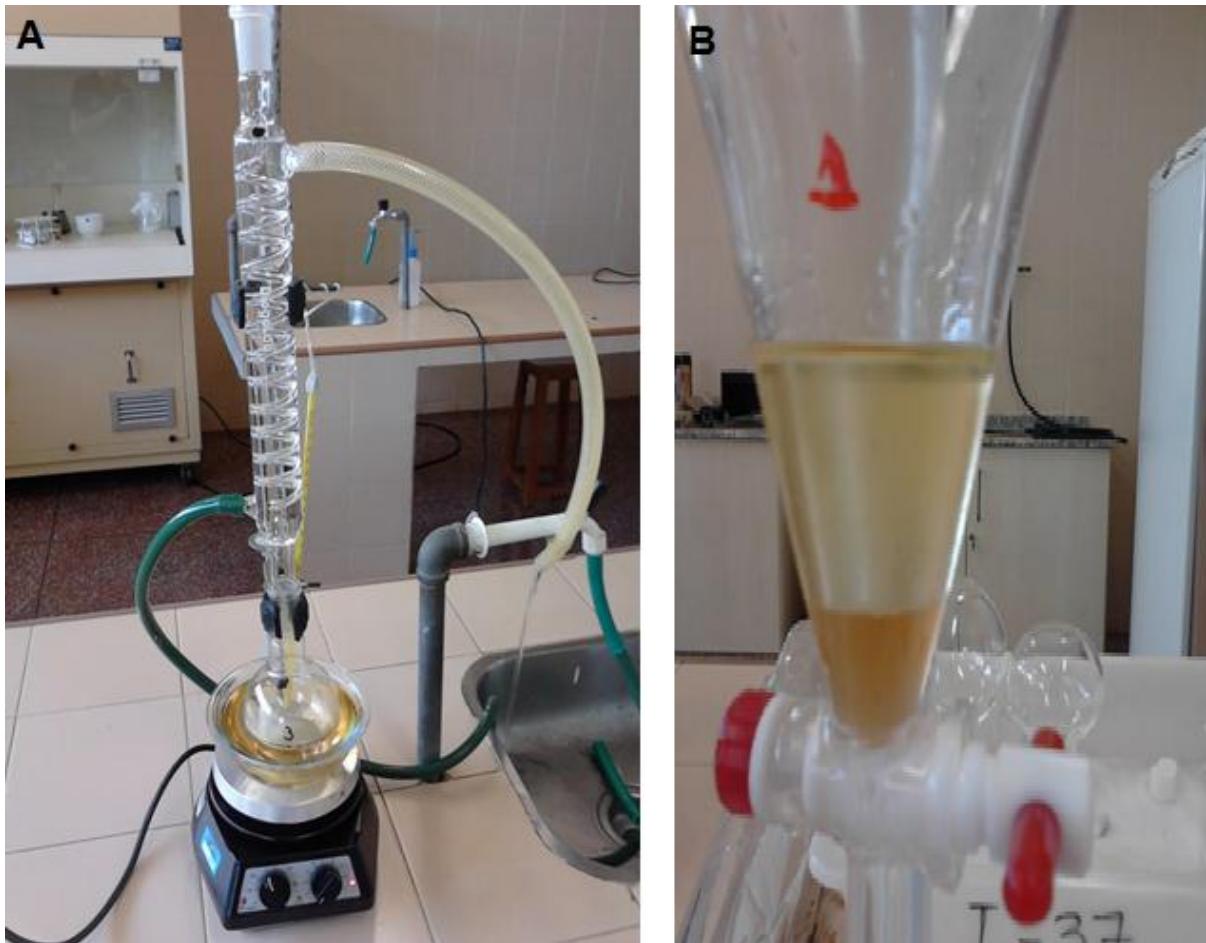


Figura 7- Sistema operacional para o processo de síntese de ésteres metílicos e funil de separação com óleo transesterificado

A metodologia utilizada para a lavagem no planejamento 1 foi a utilização de aproximadamente 16 mL de água destilada, a 50°C, visando a não emulsificação da amostra, dividida em duas lavagens de 8 mL, sendo que após cada adição de água, a amostra permanecia em repouso por 15 minutos antes de sua separação.

O método utilizado para lavagem para o planejamento 2 e 3 foi a utilização de 40 mL de água destilada, a 50°C, dividida em duas lavagens de 20 mL, sendo que após a adição de água, a amostra permanecia em repouso por 15 minutos antes de sua separação.

Posteriormente a lavagem, as amostras foram transferidas para um destilador, onde foram aquecidas até a temperatura de 65°C, por 30 minutos, com intuito de eliminar possíveis resquícios de água e metanol, em seguida foram acondicionadas em frascos devidamente identificados para posterior identificação.

4.2.2.2.1 Análise Termogravimétrica

Com intuito de determinar o perfil termogravimétrico do óleo da amêndoa de macaúba e, com base neste, a composição em teor de ésteres metílicos transesterificados durante o período reacional, análises termogravimétricas foram realizadas utilizando o termoanalisador PerkinElmer, modelo STA 6000.

Com base na faixa de temperatura de volatilização para o óleo da amêndoa de macaúba e dos seus ésteres transesterificados e na identificação das bandas presentes no perfil termogravimétrico da amostra foi possível determinar o percentual de conversão do biodiesel produzido conforme pode ser observado na figura 8.

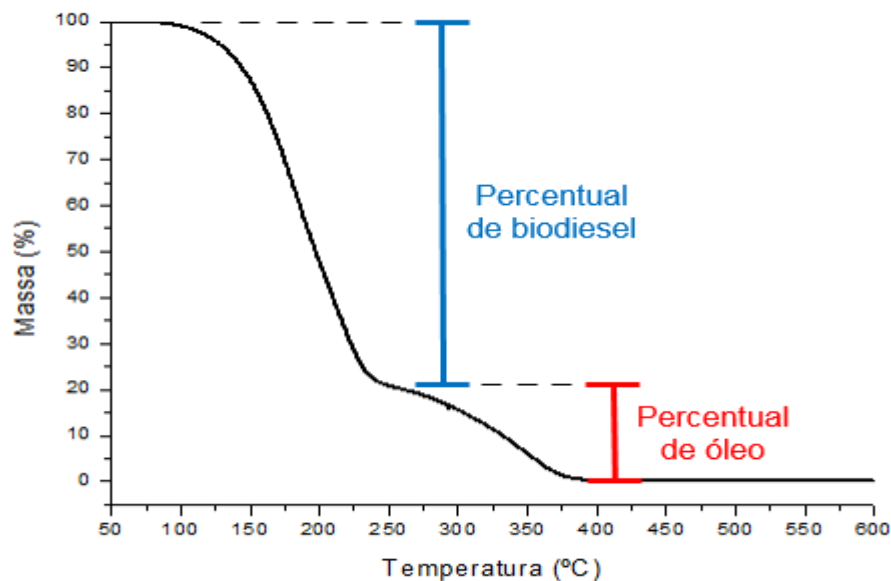


Figura 8- Termograma hipotético para ilustração da metodologia empregada para a determinação do percentual de conversão do biodiesel produzido

As condições utilizadas para leitura no planejamento 1 basearam-se em um pré-aquecimento a 100°C durante cinco minutos, para retirada de possíveis traços de solvente e água, e posterior aquecimento até 600°C, com taxa de aquecimento 10°C por minuto, em fluxo de nitrogênio de 20 mL min⁻¹ utilizando um porta amostra de platina.

A condição empregada para o planejamento 2 e 3, foi o aquecimento da amostra partindo da temperatura inicial de 50°C até 600°C, com taxa de 10°C por

minuto, em fluxo de nitrogênio de 20 mL min^{-1} utilizando um porta amostra de platina. Diferentemente do planejamento 1 após o pré-aquecimento a 100°C durante o período de cinco minutos, a amostra foi resfriada até 50°C para iniciar o aquecimento até completa volatilização, visto que os ésteres metílicos transesterificados a partir do óleo da amêndoa de macaúba possuem uma baixa estabilidade térmica, volatilizando a uma temperatura próxima a 100°C , desta forma possibilitando uma melhor visualização do perfil termogravimétrico do biodiesel produzido.

4.2.2.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Objetivando a identificação das absorções características dos grupos funcionais presentes no óleo da amêndoa de macaúba assim como no biodiesel produzido, análises de IV foram efetuadas utilizando espectrofotômetro 100 da PerkinElmer, atuando na faixa do número de ondas situados entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados passa pelas seguintes etapas: primeiramente a caracterização físico-química do óleo da amêndoa de macaúba. Posteriormente a avaliação do processo de transesterificação, com relação a variável porcentagem de ésteres, avaliada por termogravimetria, utilizando o ácido p-toluenossulfônico como catalisador. Na sequência por meio da análise estatística foi gerado um modelo para as condições experimentais aplicadas e por fim foi realizada a validação da equação do rendimento predito fornecido pelo modelo.

5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DA AMÊNDOA DE MACAÚBA

Os resultados obtidos para as análises físico-químicas do óleo proveniente da amêndoa da palmeira macaúba encontram-se na Tabela 9. Todos os testes foram realizados em triplicata e conforme metodologia da AOCS, exceto densidade relativa e viscosidade, e apontam o ótimo estado de conservação do óleo utilizado para este estudo.

Tabela 9 - Caracterização físico-química do óleo da amêndoa de macaúba

Análises ¹	Óleo da Amêndoa			
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média (n=3)
Índice de acidez (mgKOH g ⁻¹)	3,9	3,7	4,2	3,9 ± 0,2517
Índice de peróxido (meqK g ⁻¹)	5,7	6,0	6,1	5,9 ± 0,2082
Índice de saponificação (mgKOH g ⁻¹)	356,13	341,12	362,21	353,1 ± 10,855
Densidade (gm L ⁻¹)	0,91	0,92	0,90	0,91 ± 0,01
Umidade (%)	0,21	0,22	0,22	0,22 ± 0,0058
Viscosidade (cSt)	39,2	41,2	41,6	40,66 ± 1,2858

(1) Análises realizadas conforme metodologia da AOCS, exceto densidade relativa (picnômetro) e viscosidade (reômetro).

A acidez observada para o óleo de amêndoa foi $3,9 \text{ mgKOH g}^{-1}$. Valor superior ao encontrado por Lima (2005) e inferior ao relatado por Oliveira et al. (2013), de $1,5 \text{ mgKOH g}^{-1}$ e $4,16 \text{ mgKOH g}^{-1}$, respectivamente. Para CETEC (1983) a faixa deste índice deve variar de $0,2 \text{ mgKOH g}^{-1}$ a $0,7 \text{ mgKOH g}^{-1}$. Os valores discrepantes podem ser explicados pelas diferentes condições e composições dos óleos analisados, que são diretamente influenciadas pela região de onde foram extraídos os frutos, pelo estado de conservação dos frutos bem como seu processamento e armazenagem (LIMA, 2005).

Para o parâmetro índice de peróxido, foi encontrado um valor de $5,9 \text{ meq Kg}^{-1}$. Os baixos valores observados, menor que $10,0 \text{ meq Kg}^{-1}$, indicam a baixa possibilidade de oxidação (MALACRIDA; JORGE, 2003).

O índice de saponificação verificado, para o óleo da amêndoa da macaúba, foi de $353,1 \text{ mgKOH g}^{-1}$, superior ao relatado por Amaral (2007) e CETEC (1983), que encontraram valores de 308 mgKOH g^{-1} e 221 mgKOH g^{-1} , respectivamente. O índice de saponificação encontrado acima dos valores relatados na literatura pode estar relacionado a diferente composição em termos de ácidos graxos (MORETTO; FETT, 1998).

A densidade encontrada para óleo foi de $0,91 \text{ gm L}^{-1}$, correspondendo aos valores estabelecidos por CETEC (1983) e Oliveira et al. (2013), de $0,9176 \text{ gm L}^{-1}$ e $0,921 \text{ gm L}^{-1}$.

Para a análise do percentual de umidade e voláteis, o óleo da amêndoa de macaúba apresentou uma média de $0,22\%$. O valor encontrado está próximo ao definido por CETEC (1983), de $0,275\%$ e está abaixo do relatado por Oliveira et al. (2013), de $1,99\%$.

Para o parâmetro viscosidade, foram encontrados valores próximos a $40,66 \text{ cSt}$, acima do encontrado por CETEC (1983), Melo (2010) e Oliveira et al. (2013) de $35,2 \text{ cSt}$, $31,92 \text{ cSt}$ e $29,2 \text{ cSt}$ respectivamente, podendo ser explicado pelo grau e posicionamento das insaturações bem como pelo tamanho das cadeias graxas que o compõem (WAZILEWSKI, 2012; MELO, 2010).

5.1.1 Teor de ácidos graxos

Utilizando o cromatograma, Figura 9, os tempos de retenção dos analitos e as porcentagens de área dos picos correspondentes foram obtidos e os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) identificados pelo tempo de retenção de padrões de EMAGs (Sigma).

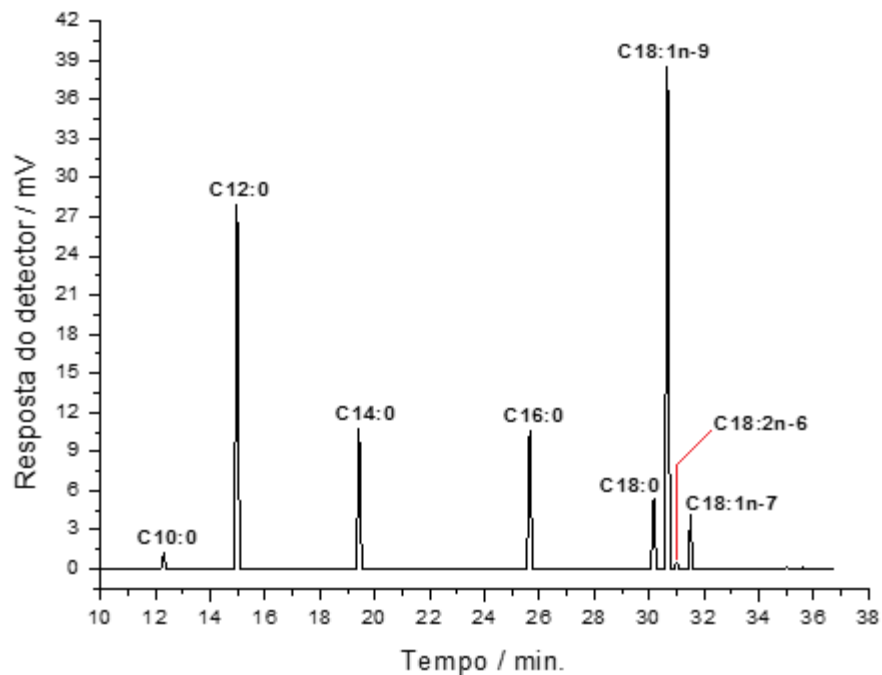


Figura 9- Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo da amêndoa de macaúba

A composição do óleo da amêndoa de macaúba em percentual de ácidos graxos, resultante da identificação de seus ésteres correspondentes por cromatografia gasosa, bem como a composição majoritária definida por CETEC (1983) e Melo (2010), pode ser observada na Tabela 10.

Tabela 10 - Composição em ácidos graxos da amostra de óleo da amêndoa

Retenção (min)	Ácidos Graxos (%)	Massa Molar	Óleo da amêndoa de macaúba (%)	CETEC 1983 (%)	Melo 2010 (%)
10,273	Ácido Caprílico (C8:0)	144,21	0,06	-	-
12,303	Ácido Cáprico (C10:0)	172,26	1,21	-	-
13,440	Ácido Undecílico (C11:0)	190,29	0,02	-	-
14,973	Ácido Láurico (C12:0)	200,32	27,9	43,6	34,19
16,708	Ácido Tridecílico (C13:0)	218,22	0,02	-	-
19,423	Ácido Mirístico (C14:0)	228,37	10,77	8,5	6,96
25,640	Ácido Palmítico - (C16:0)	256,43	10,65	5,3	7,03
26,163	Ácido Hexadecenóico (C16:1 n-9)	256,43	0,06	-	-
26,565	Ácido Palmitoléico (C16:1n-7)	256,43	0,04	-	-
27,900	Ácido Margárico (C17:0)	270,19	0,08	-	-
30,163	Ácido Esteárico (C18:0)	284,48	5,47	2,4	3,08
30,666	Ácido Oleico (C18:1n-9)	282,46	38,59	25,5	39,32
31,009	Ácido cis-vaccênico (C18:1n-7)	284,19	0,59	-	-
31,501	Ácido Linoleico (C18:2n-6)	288,44	4,12	3,3	5,42
35,002	Ácido Araquídico (C20:0)	312,21	0,22	-	-
35,606	Ácido Gondóico (C20:1n-9)	312,21	0,09	-	-
36,634	Ácido Heneicosanóico (C21:0)	326,22	0,11	-	-
	Monoinsaturados		39,37	-	-

O óleo da amêndoa de macaúba em estudo, é constituído por ácidos graxos insaturados e saturados, destes o ácido Oleico (C18:1n-9) é predominante, cerca de 38,59%, do total de 43,49% dos ácidos graxos insaturados, como pode ser observado na Tabela 10.

No que diz respeito as propriedades do mesmo como matéria-prima para produção de ésteres alquílicos, por possuir uma cadeia carbônica de tamanho mediano e ser monoinsaturado, propicia uma boa qualidade ao produto final já que mantém a cetanagem e a lubrificidade do combustível sem comprometer a estabilidade à oxidação e os pontos de névoa e entupimento, evidenciando as boas propriedades do óleo para geração de combustível (KNOTHE, 2005; GOMES, 2009).

O perfil termogravimétrico do óleo da amêndoa, analisado em atmosfera de nitrogênio é ilustrado na Figura 10.

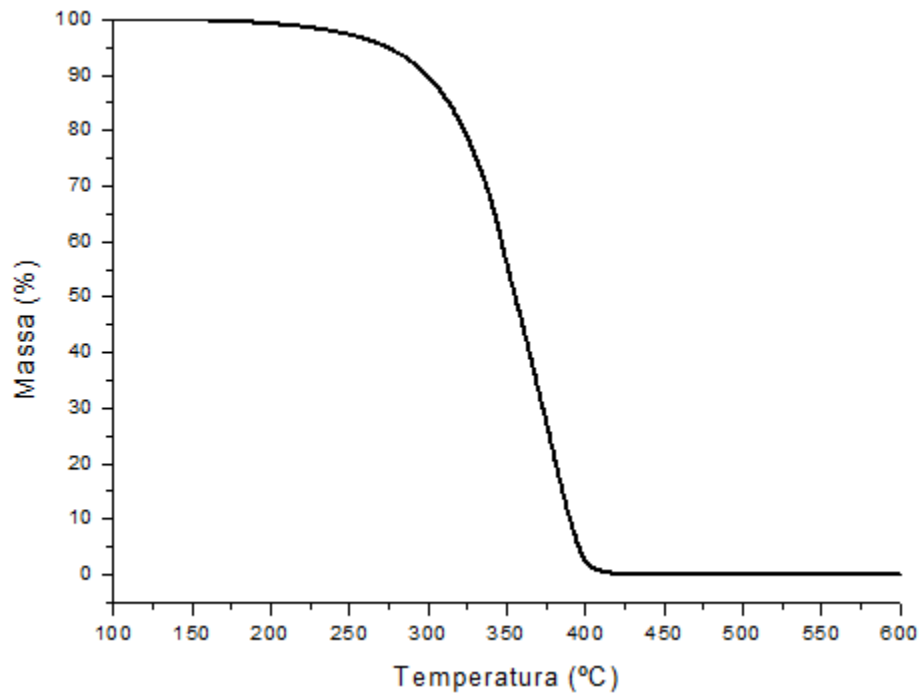


Figura 10 - Termograma do óleo da amêndoa de macaúba

A curva ilustra uma única etapa de volatilização, que ocorre no intervalo de 220 a 420°C.

Melo (2012), ao avaliar a produção de biodiesel, a partir do óleo de frutos de macaúba, observou, por meio das etapas de termodegradação das amostras de óleo, apontadas nas curvas TGA, que o óleo da amêndoa apresentou estabilidade térmica, até aproximadamente 205°C, a partir desta temperatura, verificou-se o início da degradação térmica com o primeiro estágio ocorrendo até 520°C, com perda de 94% da massa inicial da amostra. Com a temperatura acima de 520°C, a degradação foi lenta, com perda de massa igual 6%, conferida à decomposição térmica dos compostos polimerizados durante o aquecimento da amostra.

A análise qualitativa do óleo da amêndoa de macaúba na região do infravermelho revelou bandas características de absorção dos principais grupos funcionais presentes nas moléculas de óleo como pode ser observado na Figura 11.

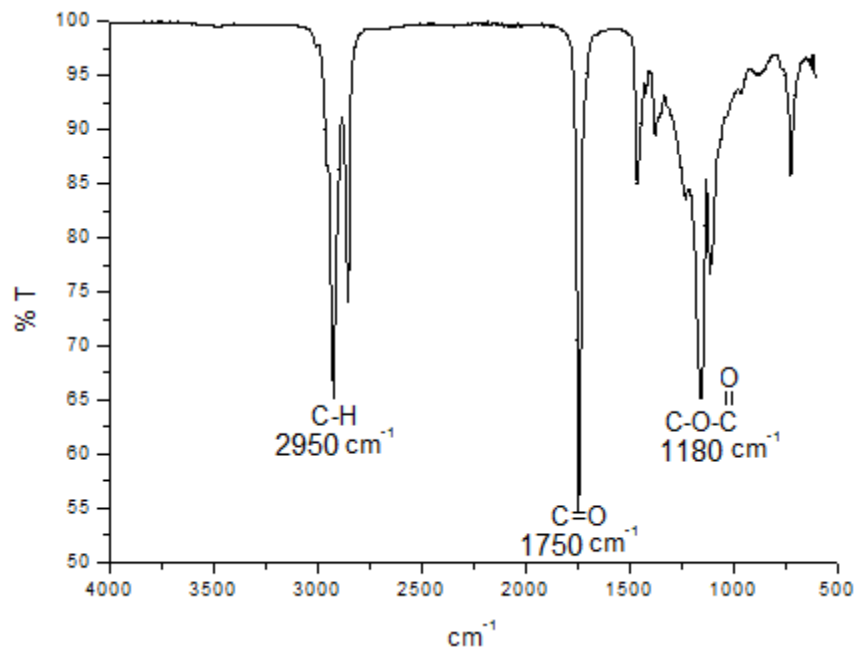


Figura 11- Espectro de infravermelho do óleo da amêndoa de macaúba

No espectro estão ilustradas as bandas de absorção vibracionais na região em torno de 2950 cm^{-1} conferidas as deformações axiais das ligações C–H. A absorção intensa em torno de 1750 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da ligação C=O (carbonila). O grupo funcional dos ésteres C–O–C=O, pode ser verificado pela absorção intensa em torno de 1180 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

5.2 SÍNTESE DOS ÉSTERES METÁLICOS

5.2.1 Planejamento 1 (P1)

Na Tabela 11 pode-se visualizar as condições fornecidas pelo planejamento 1 para execução das reações bem como a conversão, em teor de ésteres, avaliado por Termogravimetria (TGA).

Tabela 11 - Planejamento 1, com fatorial 2^{3-1} , e rendimento em teor de ésteres (TGA), a temperatura de 65°C e 200 rpm

Ensaio	t	C	R	Teor de ésteres (TGA)
1	3	8	1:6	96
2	6	4	1:6	50
3	4,5	6	1:9	66
4	6	8	1:12	88
5	3	4	1:12	65
6	6	8	1:12	94
7	3	8	1:6	91
8	4,5	6	1:9	88
9	6	4	1:6	55
10	3	4	1:12	62

t: tempo (h); C: catalisador (%); R: razão molar (óleo:metanol).

Nos ensaios 2, 5, 9 e 10, usando 4% de catalisador, o rendimento em teor de ésteres variou de 50% a 65%. Sendo constatado o aumento do rendimento, embora pequeno, quando a razão molar óleo:metanol foi elevado de 1:6 a 1:12 e o tempo reduzido de 6 para 3.

Com 8% de catalisador (ensaios 1, 4, 6 e 7) o rendimento em teor de ésteres apresentou uma faixa de variação de 88% a 96%, atingindo a melhor condição com a razão óleo:metanol 1:6 e 3 horas de reação, rendimento este, muito próximo ao valor exigido pela legislação brasileira para biodiesel, que é de 96,5% em teor de ésteres (ANP, 2014). Com o aumento da razão molar para 1:12, o rendimento em teor de ésteres foi de 94% com 6 horas de reação e 8% de catalisador, evidenciando que na faixa trabalhada a razão óleo:metanol não foi fator determinante para o rendimento reacional.

Nos ensaios 1, 5, 7 e 10, onde o tempo reacional foi de 3 horas, o rendimento variou de 62% a 96%. Com o aumento do percentual de catalisador de 4% para 8% o percentual de ésteres transesterificados também se elevou. Para a variável razão molar óleo:metanol a conversão diminuiu quando esta foi elevada de 1:6 para 1:12.

Com um período reacional de 6 horas (ensaios 2, 4, 6 e 9) o teor de ésteres transesterificados apresentou uma faixa de variação de 50% a 94%, atingindo a

melhor condição quando a razão molar aplicada foi de 1:12 e o percentual de catalisador de 8%.

Foi observado que a elevação do percentual de catalisador exerceu um efeito altamente positivo no teor de ésteres metílicos transesterificados, porém para os parâmetros tempo e razão molar óleo:metanol não foi constatado nenhum efeito significativo quando os valores destes foram elevados. Desta forma, justifica-se trabalhar com menor tempo e razão molar óleo:metanol com o intuito de economia de reagente e energia.

Com intuito de monitorar as conversões em ésteres metílicos durante as reações de transesterificação, análises termogravimétricas foram realizadas.

O perfil termogravimétrico do biodiesel metílico do óleo da amêndoa de macaúba do ensaio 1 (maior rendimento) bem como do ensaio 2 (menor rendimento), analisado em atmosfera inerte (nitrogênio), são ilustrados na Figura 12. A curva para o ensaio 1 ilustra que o biodiesel possui duas etapas de volatilização. O processo ocorre nos intervalos de 100°C a 210°C e 210°C a 400°C. Os maiores patamares de perdas de massa (aproximadamente 96%) podem ser atribuídos aos ésteres metílicos, a outra etapa pode ser associada à carbonização da amostra.

O perfil do biodiesel que pode ser observado para o ensaio 2 é também constituído de 2 intervalos de volatilização, o primeiro que ocorre na faixa de 100°C a 220°C aproximadamente, referente aos ésteres transesterificados e o segundo no intervalo de 220°C a 400°C, indicativo de parte da amostra que não reagiu. Na Figura 12 é possível observar também o perfil termogravimétrico do óleo da amêndoa de macaúba.

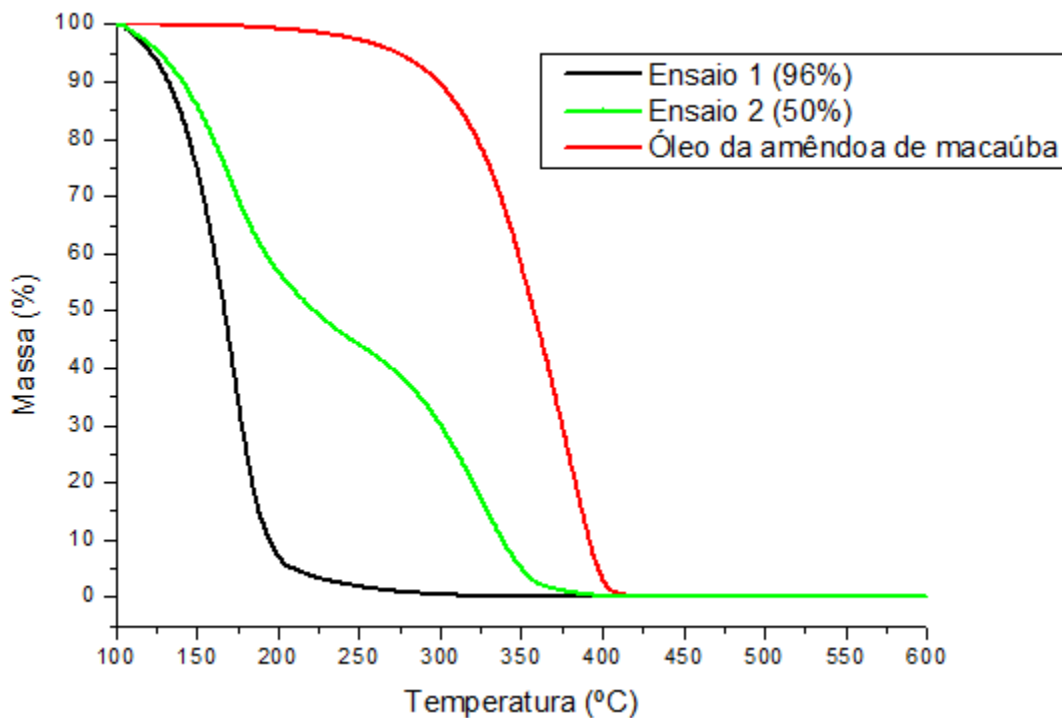


Figura 12- Termograma dos ensaios 1, (C = 8%, R = 1:6 e t = 3 h) e 2 (C = 4%, R = 1:6 e t = 6 h) do planejamento 1, a temperatura de 65°C e 200 rpm de agitação e do óleo da amêndoa de macaúba

A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada na identificação das absorções características dos grupos funcionais presentes nos ésteres. No espectro do biodiesel, resultante do ensaio 1, (Figura 13), foi observado, bandas de absorção característica de deformação axial intensa do grupo C=O (carbonila) e uma absorção axial média do C–O (éster) nas regiões de 1750 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} respectivamente. Os grupos metilênicos $(\text{CH}_2)_n$ da cadeia carbônica dos ésteres foram confirmados pelas bandas nas regiões de 3000 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , alusivos aos movimentos vibracionais de deformações axiais, e de deformações angulares das ligações C-H respectivamente (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

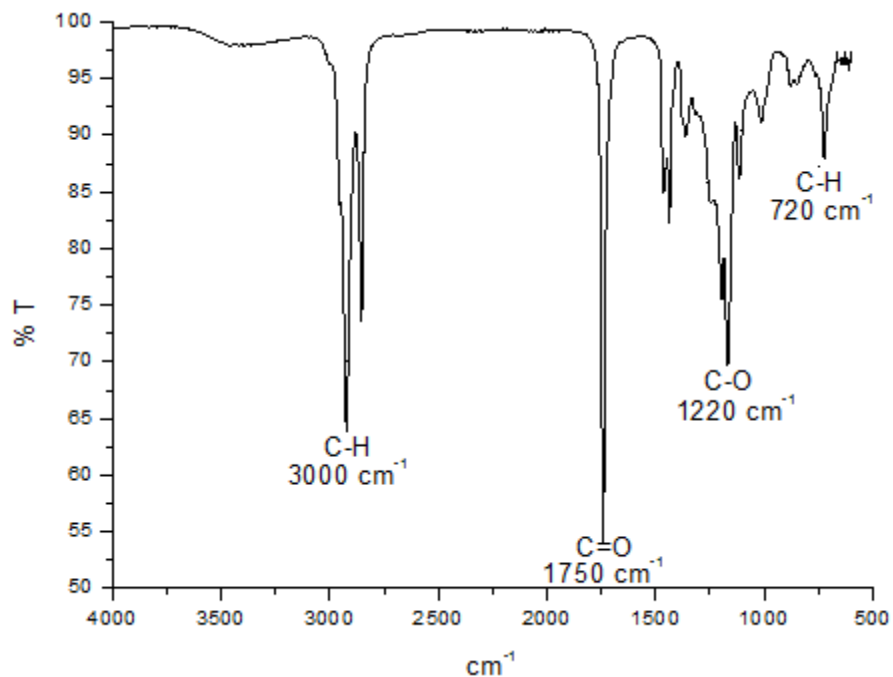


Figura 13- Espectro de infravermelho do biodiesel (96%) do ensaio 1 (C = 8%, R = 1:6 e t = 3 h)

5.2.2 Planejamento 2 (P2)

O planejamento 2 foi realizado com base nos dados obtidos do planejamento 1, sendo as variáveis definidas a partir dos resultados encontrados. Como a variável tempo não influenciou o rendimento em teor de ésteres para o planejamento 1, a faixa de tempo reacional aplicada aos ensaios do P2 foram inferiores ao P1 tendo por finalidade a economia de energia.

Para a razão molar óleo:metanol, embora não tenha sido um agente limitante para os ensaios realizados para o P1, com intuito de deslocar o equilíbrio reacional em favor dos produtos já que o processo é reversível, a faixa utilizada para o P1 foi mantida para o P2.

Em relação a porcentagem de APTS utilizado, por ser constatado um efeito positivo em relação aos ésteres transesterificados, podendo ter atuado como variável limitante do processo, sua faixa de estudo foi ampliada no P2 (8 a 15%). Na Tabela 12 é possível visualizar as condições fornecidas pelo planejamento 2 bem como o teor de ésteres metílicos determinado por termogravimetria.

Tabela 12 - Planejamento 2, com fatorial 23-1, e rendimento em teor de ésteres (TGA), a temperatura de 65°C e 200 rpm de agitação

Ensaio	Ponto Central	t	C	R	Rendimento (TGA)
11	1	4	15	1:12	98
12	1	4	8	1:6	83
13	1	4	8	1:6	95
14	0	3	11,5	1:9	89
15	1	2	8	1:12	50
16	0	3	11,5	1:9	97
17	1	2	8	1:12	54
18	1	4	8	1:6	90
19	1	2	15	1:6	67
20	1	4	15	1:12	98
21	0	3	11,5	1:9	95
22	1	4	15	1:12	97
23	1	2	8	1:12	53
24	1	2	15	1:6	71
25	1	2	15	1:6	60

t: tempo (h); C: catalisador (%); R: razão molar (óleo:metanol).

Nos ensaios 11, 19, 20, 22, 24 e 25, utilizando 15% de catalisador o rendimento variou de 60% a 98%, sendo constatado aumento da conversão quando o tempo passou de 2 h para 4 h juntamente com a elevação da razão molar óleo:metanol de 1:6 para 1:12.

Avaliando os ensaios 12, 13, 15, 17, 18 e 23, com 8% de catalisador, evidencia-se a variação do rendimento 50% a 95%, com um aumento do teor de ésteres quando o tempo reacional foi elevado de 2 h para 4 h, mesmo diminuindo a razão molar de óleo:metanol de 1:12 para 1:6.

Nos ensaios 11, 12, 13, 18, 20 e 22, onde o tempo reacional foi de 4 horas, o rendimento variou de 83% a 98%. Com o aumento do percentual de catalisador de 8% para 15% o percentual de ésteres transesterificados também se elevou, embora esta faixa de variação tenha sido pequena. Para a variável razão molar óleo:metanol a conversão também teve um pequeno aumento quando esta foi elevada de 1:6 para 1:12.

Com um período reacional de 2 horas (ensaios 15, 17, 19, 23, 24 e 25) o teor de ésteres transesterificados apresentou uma faixa de variação de 50% a 71%,

sendo observado uma elevação no teor de ésteres quando o percentual de catalisador foi elevado de 8% para 15%, mesmo diminuindo a razão molar de óleo:metanol de 1:12 para 1:6.

A elevação do tempo exerceu um efeito altamente positivo no teor de ésteres transesterificados, porém para os parâmetros catalisador e razão molar óleo:metanol o efeito foi praticamente insignificativo quando os valores destes foram elevados, embora haja uma pequena melhora no processo quando o percentual de catalisador é elevado.

Algumas das análises termogravimétricas aplicadas aos ensaios para determinação do teor de ésteres foram selecionadas devido a suas variabilidades, podendo ser observadas na Figura 14. É perceptível na figura abaixo as duas etapas de volatilização para ambos ensaios, 12, 15 e 21, sendo observado um maior rendimento para o ensaio 21, aproximadamente 95%, aplicando as condições de 11,5% de catalisador, razão molar óleo:metanol de 1:9 e o tempo reacional de 3 horas.

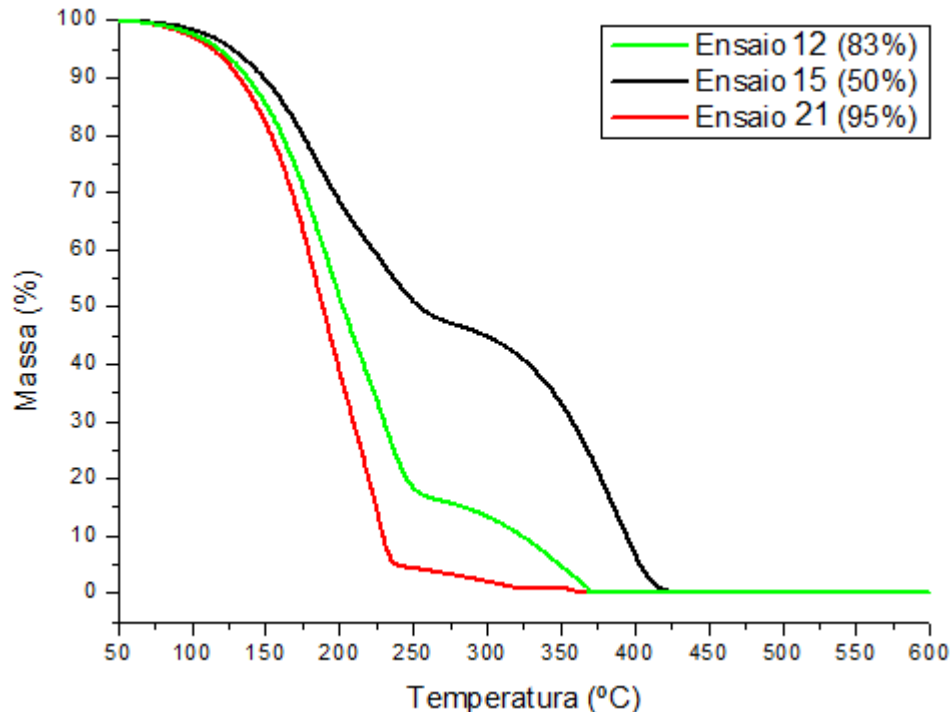


Figura 14- Termograma dos ensaios 12, (C = 8%, R = 1:12 e t = 4 h), 15 (C = 8%, R = 1:12 e t = 2 h) e 21 (C = 11,5%, R = 1:9 e t = 3 h) do planejamento 2

5.2.3 Planejamento 3 (P3)

O planejamento 3 teve como objetivo a elaboração de um modelo matemático, a partir da avaliação estatística dos dados obtidos para as condições empregadas em função do teor de ésteres alcançado.

O P3 foi realizado com base nos dados obtidos do P2. Como a variável tempo não foi fator limitante para o planejamento 1, na faixa de 3 a 6 horas, este parâmetro foi aplicado em uma menor faixa no planejamento 2, de 2 h a 4 h, com intuito de economia de energia, sendo que nesta faixa foi possível observar por meio do teor de ésteres, determinado por termogravimetria, que intervalos reacionais menores que 3 horas são insuficientes para maiores rendimentos, justificando a faixa de 2 h a 4 h aplicada para o planejamento 3.

A razão molar óleo:metanol não foi parâmetro limitante nos ensaios realizados para o P1, onde variou de 1:6 a 1:12. Com intuito de avaliar o potencial de deslocamento do equilíbrio reacional em favor dos produtos novamente, a mesma faixa de razão molar óleo:metanol de 1:6 a 1:12 foi aplicada no P2, sendo constatado novamente que razões molares de óleo:metanol superiores a 1:6, não resultam em maiores percentuais de rendimento, embasando a fixação dessa variável em 1:6 para o P3.

Em relação a porcentagem de APTS utilizado no P1 (4% a 8%), por ser constatado um efeito positivo em relação ao teor de ésteres transesterificados, podendo ter atuado como variável limitante do processo, sua faixa de estudo foi ampliada no P2 (8% a 15%) e mantida no P3. Na Tabela 13 é possível visualizar as condições fornecidas pelo planejamento 3 bem como o teor de ésteres constatado por termogravimetria.

Tabela 13 - Planejamento 3, DCCR com fatorial 22, e rendimento em teor de ésteres (TGA), a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

Ensaio	Ponto Central	t (h)	C (%)	Rendimento (TGA)
26	1	4	8	91
27	1	2	8	80
28	1	4	15	98
29	1	2	15	93
30	0	3	11,5	94
31	0	3	11,5	93
32	0	3	11,5	94
33	0	3	11,5	95
34	0	3	11,5	93
35	1	4,25	11,5	99
36	1	1,35	11,5	88
37	1	3	16,4	98
38	1	3	6,6	79

t: tempo (h); C: catalisador (%); R: razão molar (óleo:metanol).

Nos ensaios 26 e 27, utilizando 8% de catalisador, o rendimento em teor de ésteres variou de 80% a 91%. Sendo constatado o aumento do rendimento quando o tempo foi elevado de 2 horas para 4 horas.

Com 15% de catalisador (ensaios 28 e 29) o rendimento em teor de ésteres apresentou uma faixa de variação de 93% a 98%, sendo observado a elevação no teor de ésteres quando o tempo reacional aplicado passou de 2 h para 4 h.

Nos ensaios 27 e 29, onde o tempo reacional foi de 2 h, o rendimento variou de 80% a 93%. Com o aumento do percentual de catalisador de 8% para 15% o percentual de ésteres transesterificados também se elevou.

Com um período reacional de 4 horas (ensaios 26 e 28) o teor de ésteres transesterificados apresentou uma faixa de variação de 91% a 98%, aumentado com a elevação do percentual de catalisador de 8% a 15%.

A melhor condição encontrada, onde foi obtido um teor de ésteres transesterificados de 99%, foi alcançada em um ponto axial, utilizando 11,5% de catalisador, 4,25 h de tempo reacional, razão molar óleo:metanol de 1:6, 200 rpm de agitação e uma temperatura de 65°C.

Constatou-se que o teor de ésteres encontrado teve uma variação de 79% a 99%, aumentando gradativamente com o aumento do tempo e da porcentagem de catalisador empregados nos ensaios.

Com base nos teores de ésteres metílicos obtidos (93% a 95%) para os pontos centrais, ensaios 30 a 34, pode-se comprovar a reprodutibilidade dos ensaios realizados.

Os perfis termogravimétricos do biodiesel metílico do óleo da amêndoa de macaúba dos ensaios 28, 35 e 38, onde foram constatados os maiores e o menor rendimento, são ilustrados na Figura 15.

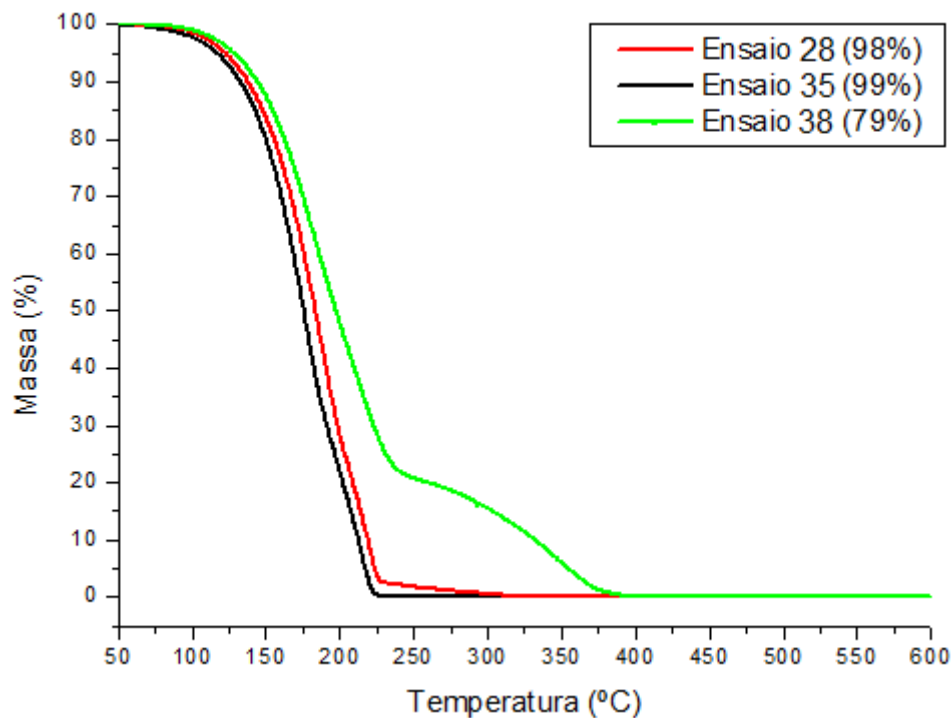


Figura 15- Termograma dos ensaios 28 (C = 15% e t = 4 h), 35 (C = 11,5% e t = 4,25 h) e 38 (C = 6,6% e t = 3 h) do planejamento 3, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

As curvas para ambos os ensaios ilustram que o biodiesel possui duas etapas de volatilização. Os maiores patamares de perdas de massa, que são observados até a temperatura aproximada de 225°C, podem ser atribuídos aos ésteres metílicos, a outra etapa esta associada à carbonização da amostra. Os perfis termogravimétricos dos ensaios 26 a 38 (planejamento 3), os quais foram a base para o ajuste do modelo matemático para os parâmetros analisados podem ser visualizados no Apêndice A

No espectro do biodiesel metílico do óleo da amêndoa de macaúba, resultante do ensaio 35, (Figura 16), onde se obteve o maior rendimento, podem ser verificadas bandas de absorção do grupo C=O (carbonila) e uma absorção axial média do C–O (éster) nas regiões de 1750 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} respectivamente. Os grupos metilênicos $(\text{CH}_2)_n$ da cadeia carbônica dos ésteres foram confirmados pelas bandas nas regiões de 3000 cm^{-1} e 720 cm^{-1} . (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

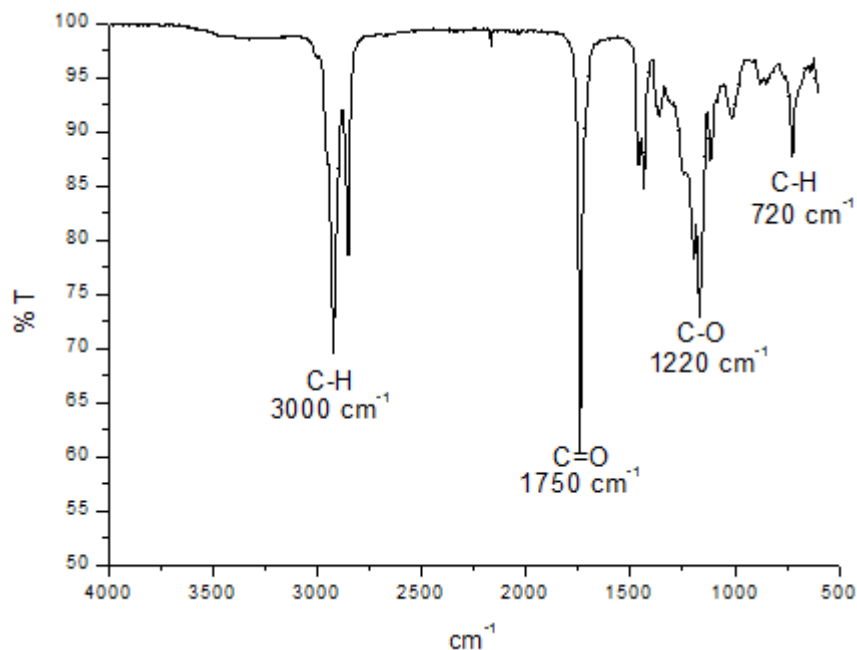


Figura 16- Espectro de infravermelho do biodiesel (99%) do ensaio 35, C= 11,25%, t = 4,25 h, R = 1:6, temperatura de 65°C e 200 rpm de agitação

Comparando o espectro dos ésteres metílicos transesterificados do ensaio 35, com o óleo da amêndoa de macaúba (Figura 17), com uma rápida inspeção visual, é possível observar a similaridade existente. Isso se deve à semelhança química de ambos, uma vez que são formados de ésteres que se originam da reação entre um álcool e um ou mais ácidos graxos de cadeia longa.

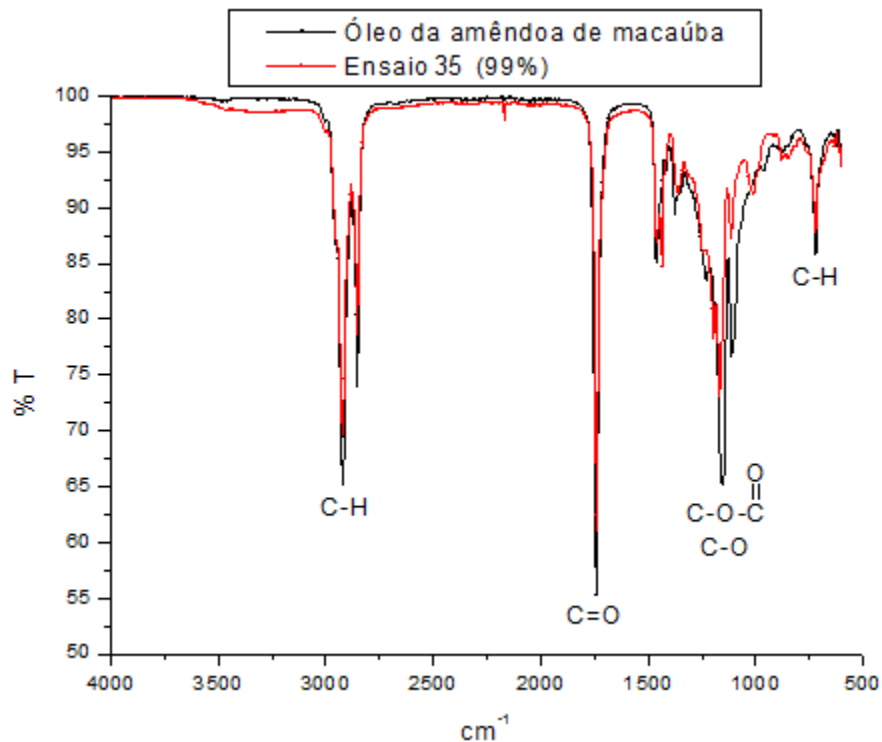


Figura 17- Espectro de infravermelho do biodiesel (99%) do ensaio 35, C = 11,25%, t = 4,25 h, R = 1:6, temperatura de 65°C e 200 rpm de agitação e do óleo da amêndoa de macaúba

5.2.3.1 Análise estatística e validação do modelo experimental

Na Figura 18 observa-se o gráfico de pareto para os parâmetros estudados. Este gráfico permite verificar o efeito de cada parâmetro, bem como quais termos são estatisticamente significativos. Pela análise da figura é possível verificar que, considerando o intervalo de confiança de 95%, o termo quadrático do catalisador, o termo linear do catalisador e do tempo, bem como a interação entre ambos mostraram-se significativos quanto ao rendimento em teor de ésteres.

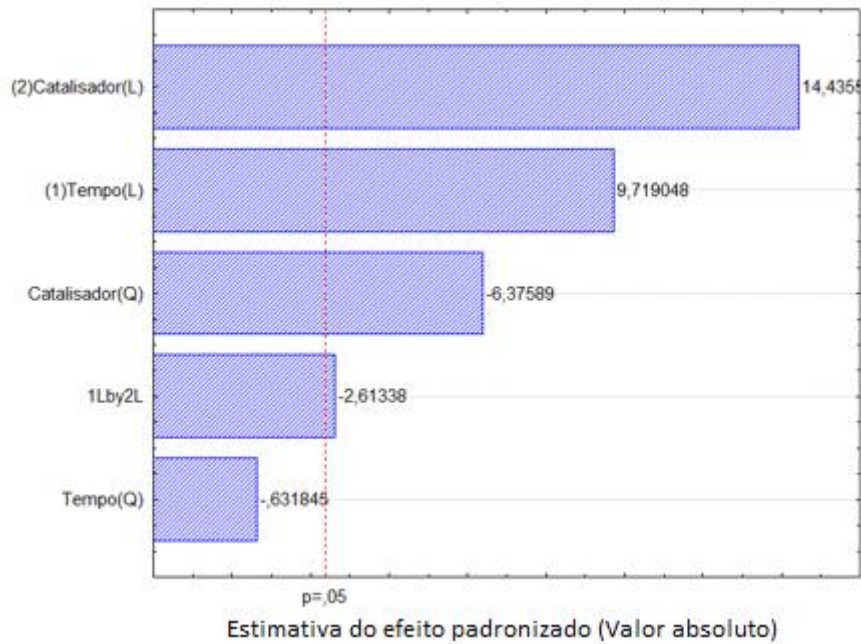


Figura 18- Diagrama de Pareto para o rendimento em teor de ésteres, ao nível de confiança de 95%

Através dos resultados obtidos foram calculados os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14- Coeficientes de regressão

	EFEITOS	COEFICIENTES DE REGRESSÃO	ERRO PADRÃO	P – VALOR
Média		93,8	0,513373015	3,88243E-14
T	7,889087297	3,944543648	0,405857004	2,58076E-05
I(t ²)	-0,55	-0,275	0,435233149	0,547560167
C	11,71751442	5,858757211	0,405857004	1,82428E-06
I(C ²)	-5,55	-2,775	0,435233149	0,000375815
t:C	-3	-1,5	0,573968479	0,034741886

t: tempo; C: percentual de catalisador.

Para realização do teste F (teste de hipótese) e consequente avaliação da validade do modelo é necessário a análise de variância (ANOVA) para a resposta do rendimento em teor de ésteres, conforme pode ser observada na Tabela 15. Este modelo de análise é o mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade do

ajuste de um modelo, fazendo uma análise dos resíduos. Apesar do termo quadrático do tempo não ser significativo na faixa trabalhada optou-se por mantê-lo no modelo.

Tabela 15 - Análise de variância para a resposta conversão em teor de ésteres (intervalo de confiança de 95%)

FONTE DE VARIAÇÃO	GL^A	SQ^B	QM^C	F_{CALCULADO}	P-VALOR
Regressão	5	461,699	92,340	70,013	7,97712E-06
Resíduos	7	9,224	1,318		
Total	12				

% variação explicada (R^2) = 98,04%; $F_{\text{tabelado } 5; 7; 0,05} = 3,972$; ^a = graus de liberdade; ^b = soma de quadrados; ^c = quadrados médios.

De acordo com a Tabela 15 o valor de $F_{\text{calculado}}$ (70,013) é maior que o F_{tabelado} (3,972) determinando a validade do modelo a 95% de confiança, o que também pode ser observado pelo fato do p-valor ser menor que 0,05.

O ajuste do modelo linear as conversões médias dos ésteres transesterificados apresentou um coeficiente de determinação igual a 98,04%, atestando que o modelo explica satisfatoriamente a relação entre os tratamentos utilizados e as observações.

A partir do modelo, foi possível gerar os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável rendimento em teor de ésteres. A Figura 19 representa o gráfico da resposta em função das variáveis tempo e porcentagem de catalisador.

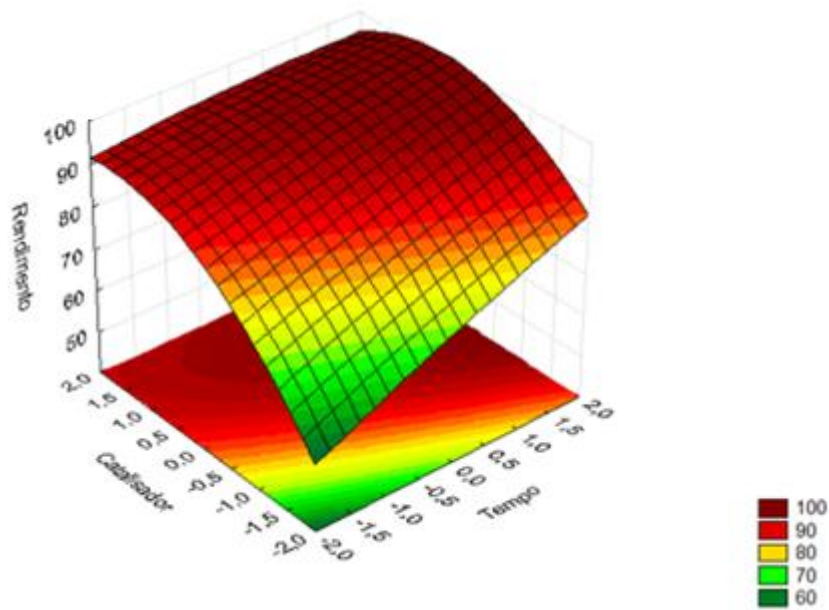


Figura 19- Gráfico de superfície de resposta para o parâmetro rendimento em percentual de ésteres, em função do tempo e da porcentagem de catalisador

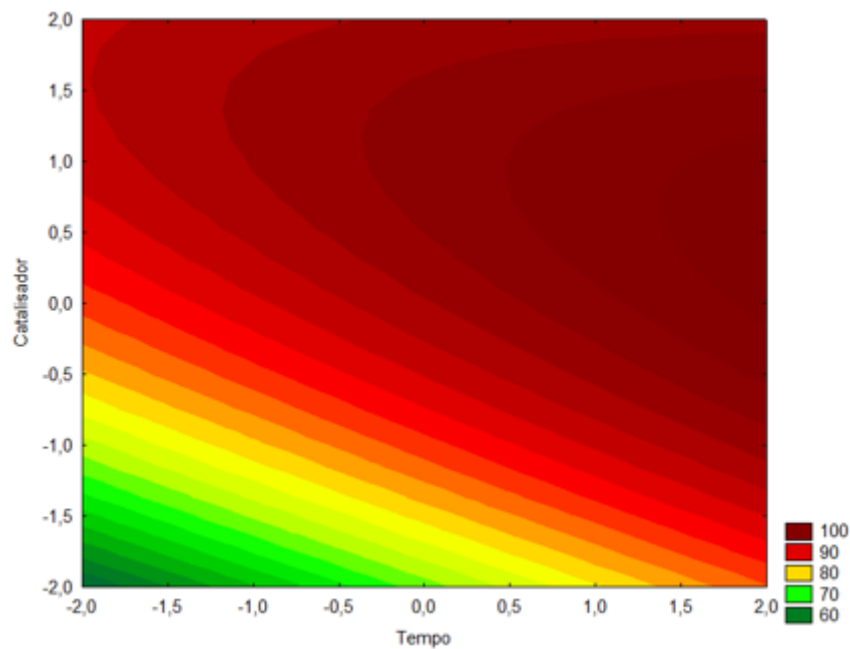


Figura 20- Gráfico de curvas de contorno para o parâmetro rendimento em percentual de ésteres, em função do tempo e da porcentagem de catalisador

O gráfico de curvas de controle (Figura 20) aponta uma região ótima para o catalisador, de aproximadamente 0,1 a 1,2 em valores codificados, e uma tendência crescente para o tempo, chegando a atingir 100% de rendimento teórico. Porém, na prática, por se tratar de uma reação reversível, valores de tempo que extrapolam a faixa aplicada para o P3, de 2 h a 4 h, podem comprometer o rendimento em percentual de ésteres metílicos como já evidenciado no P1, onde foi utilizada a faixa

de 3 h a 6 h e constatado que tempos reacionais maiores que 4,5 h podem acarretar a reversibilidade da reação.

A validação do modelo experimental foi realizada nas condições de 0,3 para o catalisador e 1,2 para o tempo, em valores codificados. Condições estas estabelecidas considerando a região ótima fornecida pelo gráfico de superfície resposta e de curvas de contorno, que propicie valores superiores ao estabelecido pela legislação ANP 2014, no quesito porcentagem de ésteres, utilizando-se de reagentes e energia nos menores níveis possíveis. Devido ao baixo custo do catalisador utilizado buscou-se trabalhar em uma menor faixa tempo com intuito de economia de energia e redução do tempo de reação.

A partir dos coeficientes de regressão apresentados ao modelo e dos valores pré estabelecidos segundo a faixa ótima encontrada, aplicou-se a equação de rendimento predito (equação 6).

$$\text{Rendimento predito} = 93,8 + 3,944543648 \cdot t - 0,275 \cdot t^2 + 5,858757211 \cdot C - 2,775 \cdot C^2 - 1,5 \cdot t \cdot C \quad (6)$$

Com essas condições, o valor de rendimento em teor de ésteres predito pelo modelo é de 99%. Foi realizado um teste de validação em triplicata nas condições mencionadas. Na Tabela 16 encontra-se a média dos rendimentos alcançados para os testes de validação.

Tabela 16 - Resultados da validação das condições experimentais, realizado em triplicata, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

ENSAIO	TEMPO	CATALISADOR (%)	RENDIMENTO EM ÉSTERES (%)
39	4,12 (1,2)	12,5 (0,3)	99
40	4,12 (1,2)	12,5 (0,3)	97
41	4,12 (1,2)	12,5 (0,3)	98
Média			98

Na Figura 21 pode ser visualizado os perfis termogravimétricos dos ensaios 39, 40 e 41, analisados em atmosfera inerte (nitrogênio).

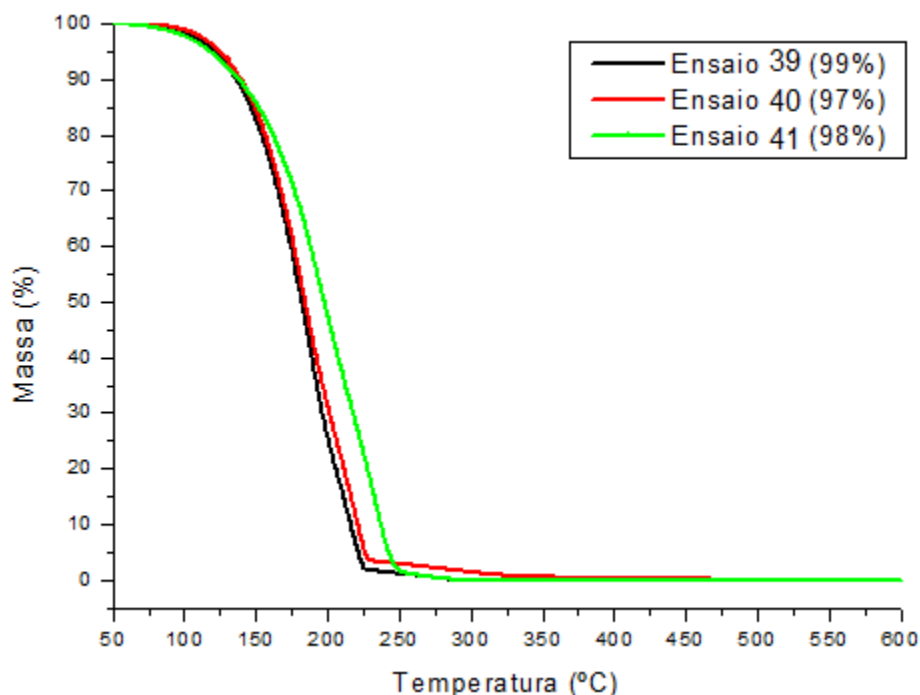


Figura 21- Termograma dos ensaios de validação 39, 40 e 41 (C= 12,5%, R = 1:6 R e t = 4,12 h).

Pode-se observar que os valores de rendimento encontrados nos ensaios de validação variaram de 97% a 99%, valores muito próximos do predito pelo modelo. Além disso, o erro percentual médio entre o valor predito pelo modelo para a condição selecionada e o valor observado nos ensaios de validação ficou em 1%, valor considerado satisfatório. Dessa forma, comprovou-se a validade do modelo matemático para as condições experimentais.

Machado (2013), utilizando o óleo da amêndoa de macaúba visando a produção de biodiesel, obteve rendimentos de 99% utilizando o processo de esterificação (2% em massa H_2SO_4 , razão molar óleo:etanol de 1:9, temperatura de 50°C por um período de 2 horas) seguido do processo de transesterificação (1,5% em massa de KOH, razão molar óleo:etanol de 1:6, temperatura de 45°C e 30 minutos de tempo reacional). Comparando com as condições empregadas nos testes de validação, pode-se destacar a vantagem de o processo ocorrer em uma única etapa e o custo do catalisador (APTS 95%), que apesar de ser aplicado em maior quantidade (12,5%), apresenta um custo muito baixo se comparado ao H_2SO_4 e o KOH.

Batista, Junior e Oliveira (2012), utilizando o ácido p-toluenossulfônico (100%) em reações de transesterificação da glicerina do processo de produção de biodiesel de óleo de girassol semirrefinado, obtiveram 95% de conversão em teor de ésteres empregando 4% de catalisador, razão molar ácido graxos livres:metanol de 1:9, 80°C e 2 horas de reação. Levando em consideração a viabilidade econômica o catalisador utilizado, ácido p-toluenossulfônico 100%, apresenta um custo muito superior ao aplicado neste estudo.

Devido a grande faixa ótima das condições de tempo e percentual de catalisador para rendimentos em ésteres acima dos 96,5%, as condições e reagentes analisados possuem grande potencial para implantação industrial, já que pequenas variações no processo, não acarretarão grandes impactos no rendimento final.

Pode-se constatar que o óleo da amêndoa de macaúba possui um grande potencial para processos de produção de biodiesel bem como o catalisador aplicado, ácido p-toluenossulfônico 95%, além do mesmo apresentar uma grande viabilidade econômica, devido ao seu baixo custo de aquisição se comparado aos catalisadores tradicionais aplicados bem como seu composto puro.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos objetivos propostos, na metodologia aplicada e nos resultados obtidos nesse estudo sobre a síntese de ésteres metílicos, tendo como matéria-prima o óleo da amêndoa de macaúba, empregando o ácido p-toluenossulfônico como catalisador, pode-se concluir que:

- O óleo da amêndoa de macaúba utilizado possui ótimas características físico-químicas para o processo de transesterificação, no que diz respeito aos teores de acidez, umidade, peróxido, viscosidade e índice de saponificação.
- A determinação da composição em percentual de ácidos graxos presentes no óleo da amêndoa de macaúba indicou a preponderância do ácido oleico, composto insaturado e de cadeia mediana, que origina, quando transesterificado, um combustível com propriedades desejáveis, no que diz respeito à cetanagem, lubricidade, ponto de névoa, ponto de entupimento e estabilidade a oxidação;
- Em relação as faixas da razão molar óleo:metanol, de 1:6 a 1:12, foi constatado que a elevação da mesma não foi determinante para a conversão em ésteres;
- Devido ao caráter ácido do catalisador e a propriedade de reversibilidade da reação, pode-se constatar que tempos iguais ou inferiores a 2 horas são insuficientes para que o processo ocorra com totalidade, e tempos iguais ou superiores a 4,5 horas podem propiciar a reversibilidade reacional;
- No processo de transesterificação do óleo da amêndoa de macaúba catalisado pelo ácido p-toluenossulfônico, as quantidades deste foram decisivas para os elevados rendimentos em ésteres metílicos, sendo que para os planejamentos aplicados, valores iguais ou superiores a 11,5% foram necessários para que o rendimento em percentual de ésteres fosse superior ao exigido pela legislação ANP 2014 para ser considerado biodiesel, que é de 96,5%;
- A melhor condição encontrada para o rendimento em percentual de ésteres metílicos para os planejamentos 1, 2 e 3, foi processada utilizando 11,5% de catalisador (ácido p-toluenossulfônico), razão molar óleo:metanol de 1:6,

temperatura de 65°C, 200 rpm de agitação e tempo reacional de 4,25 horas, atingindo um rendimento de 99%;

- Utilizando-se dos coeficientes de regressão resultantes dos dados do planejamento 3, um modelo matemático foi gerado. A validação deste foi realizada por meio de um ensaio em duplicata, onde foi constatado um erro percentual médio de 1%, comprovando a validade do modelo para as condições experimentais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Comparar as técnicas analíticas: cromatografia a gás e a termogravimetria na avaliação do rendimento em percentual de ésteres produzidos;
- Avaliar a eficiência do ácido p-toluenossulfônico como catalisador na síntese de ésteres metílicos utilizando o óleo da polpa de macaúba;
- Examinar a aplicação de ultrassom na síntese de biodiesel, utilizando o óleo da amêndoa de macaúba, visando a diminuição dos tempos reacionais necessários para se obter rendimentos em teor de ésteres superiores aos exigidos pela ANP 2014;
- Avaliar a cinética de combustão dos ésteres metílicos produzidos a partir do óleo da amêndoa de macaúba catalisado por ácido p-toluenossulfônico;
- Estimar o rendimento do teor de ésteres metílicos produzidos a partir do óleo da amêndoa de macaúba utilizando o ácido p-toluenossulfônico, operando em diferentes faixas de temperatura reacional e intensidade de agitação; e
- Avaliar a rota etílica para o processo de transesterificação utilizando como matéria-prima o óleo da amêndoa de macaúba e como catalisador o ácido p-toluenossulfônico.

REFERÊNCIAS

ABREU, Y. V; OLIVEIRA, M. A. G; GUERRA, S. M. G. **Energia, Economia, Rotas tecnológicas**. Textos Seleccionados. Málaga, Espanha: Eumed. Net, 2010, 330 p.

AGUIEIRAS, E. C. G; CAVALCANTI-OLIVEIRA, E, D; CASTRO, A. M; LANGONE, M. A. P; FREIRE, D. M. G. **Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: Use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts**. Fuel. Vol 135. p. 315-321. 2014.

AMARAL, F. P. **Estudo das características físico-químicas dos fs da amêndoa e polpa da macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart]**. 2007. 52 p. Dissertação (Mestrado em Agronomis). Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2007. Disponível em: < <http://base.repositorio.unesp.br/handle/11449/90468>>. Acesso em: 28 de jul. 2014.

AMORIM, P. Q. R. **Gargalos e oportunidades da cadeia produtiva do biodiesel**. In: FNP Consultoria & Agroinformativos. **AGRIANUAL 2008: Anuário Estatístico da Agricultura Brasileira**. Instituto FNP. São Paulo, 2008. p. 38-42.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014. **Dispõe sobre a especificação do biodiesel 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**. Brasília, 2014. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml>. Acesso em: 30 ago. 2014.

AOCS – AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society**. Champaign: AOCS, 1993.

AOCS – AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. 5. ed. Champaign, v. 1-2, 1998.

APOLINÁRIO, F. D. B; PEREIRA, G. F; FERREIRA, J. P; **Biodiesel e alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção do biodiesel**. Revista Universidade Petrobras/F Fluminense. Vol 2, nº 1. 2012. p. 141-146. Disponível em: <

<http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/article/download/2406/1295>>. Acesso em: 05 de ago. 2014.

ARAÚJO, G. S. **Produção de biodiesel a partir de óleo de côco (Cocos Nicifera I.)**. 2008. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

BARROS NETO, B; SCARMINIO, I. S; BRUNS, R. E. **Como Fazer experimentos**. 2. ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2003. 401 p.

BARROS, A. A. C; WUST, E; MEIER, H. F. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental [online]. 2008, vol.13, n.3, pp. 255-262. ISSN 1413-4152. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v13n3/a03v13n3.pdf>>. Acesso em: 10 de jun. 2014.

BATISTA, P. R; JUNIOR, P. G. G.; OLIVEIRA, P. R. **Aplicação do ácido p-toluenossulfônico como catalisador na conversão de ácidos graxos livres em biodiesel**. UTFPR, Curitiba, 2012. Disponível em: <<http://sbqsul2012.galoa.com.br/sites/sbqsul2012.galoa.com.br/files/submitted-sessions/session-249-1346792325.pdf>>. Acesso em: 05 de set. 2014.

BORGO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C. **Mecanismos dos processos de oxidação lipídica**. v. 19, n.130, p. 50-58, 2005. Disponível em: <<http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&nextAction=lnk&base=LILACS&exprSearch=410734&indexSearch=ID&lang=p>>. Acesso em: 05 de set. 2014.

BRANDÃO, M. C. R. **Desenvolvimento tecnológico da biomassa: síntese e avaliação de biocombustíveis de segunda geração e aditivos melhoradores de cetano**. 2011. 162 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2011. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Maria_Claudia_Brandao.pdf>. Acesso em: 30 de ago. 2014.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências**. Brasília, 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 25 abr. 2014.

BRASIL. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. **Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências.** Brasília, 2014. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm>. Acesso em: 18 de out. 2014.

BRASIL. **Benefícios Ambientais da Produção e Uso do Biodiesel.** Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. 1. Ed. Brasília, 2014; p. 33.

BRASIL. **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011.** Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia. 2. ed. rev. - Brasília, DF : Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 110 p. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/planos%20e%20programas/PLANO%20NACIONAL%20DE%20AGROENERGIA.pdf>. Acesso em: 15 de out. 2014.

BROOKFIELD ENG. LABS. **More solutions to sticky problems.** 2006. Disponível em: <<http://www.brookfieldengineering.com/support/documentation/solutions-to-sticky-problems.asp>>. Acesso em 29 ago. 2014.

BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications.** New York: Springer, 1988. 280 p.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias.** 2008. 150 p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, Pernambuco. 2008. Disponível em: <http://quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Roberlucia_Candeia.pdf>. Acesso em: 05 de mai. 2014.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos.** 2.ed. Ed. Da Unicamp. Campinas, 2003.

CETEC. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Programa Energia. **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais.** Belo Horizonte, 1983. Disponível em: <<http://www.renabio.org.br/03-B&E-v1-n3-2004-p237-244.pdf>>. Acesso em: 05 fev. 2014.

CHAND, P; REDDY, C. V; VERKADE, J. G; WANG, T; GREWELL, D. **Thermogravimetric quantification of biodiesel produced via alkali catalyzed transesterification of soybean oil.** Energy e Fuels, 2009, Vol. 23. Nº 2. p. 989-92.

COSTA, M. B; BITTENCOURT, P. R. S; FLORES, E. L. M; TONDO, D. W; CECHOSSI, L. B; MORAIS, V. G. E. S; DIAS, R. L; ALMEIDA, C. A. M. **Análise térmica dos óleos e biodiesel da Macaúba**. In: I Simpósio de Tecnologia Química, 2012, Pato Branco. I SIMTEQ, 2012.

COSTA, R. E; LORA, E. E. S; YANEZ, E; TORRES, E. A. **Balço energético preliminar da produção do biodiesel de óleo de palma para as condições do Brasil e da Colômbia**. Encontro de energia no meio rural. Campinas, 2006. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022006000100026&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 04 jun. 2014.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel**. Brasília, 2010. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/desenvolvimento_tecnologico.html>. Acesso em 03 mar. 2015.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. 164 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://www.tpqb.eq.ufrj.br/download/biodiesel-via-trans-e-hidroesterificacao.pdf>>. Acesso em: 15 de nov. 2014.

FARIAS, T. M. **Biometria e processamento dos frutos da macaúba (*Acrocomia sp*) para a produção de óleos**. 2010. 108 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010. Disponível em: < http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/BUOS-8WLH8P/engqu_mica_teddymarquesfarias_disserta__o.pdf?sequence=1>. Acesso em: 16 de nov. 2014.

FERREIRA, A. M. M; NASCIMENTO, L. M.; **Análise constitucional dos mecanismos tributários de incentivos à produção e uso do biodiesel no Brasil**. Anais do XVII Congresso Nacional do CONPEDI. Brasília, DF. 2008. Disponível em: < http://www.conpedi.org.br/manaus/arquivos/anais/brasil/02_648.pdf>. Acesso em: 10 de ago. 2014.

GHESTI, G. F. **Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia Raman**. 2006. 117 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília, 2006. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/8872/1/2006_GraceFerreiraGhesti.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2014.

GOMES, M. M. R. **Produção de Biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo de Peixe**. 2009. 93 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: < <http://tpqb.eq.ufrj.br/download/biodiesel-de-oleo-residual-de-peixe.pdf>>. Acesso em: 10 de jul. 2014.

HAAS, M.J; **Fuel Process Technol.** 2005, 86, 1087.

HARTMAN, L; LAGO, R. C. A. **Rapid preparation of fatty acids methyl esters**. Laboratory Practice, v. 22, p. 475-476. London, 1973.

HAYYAN, A; ALAM, M. Z; MIRGHANI, M. E. S; KABBASHI, N. A.; HAKIMI, N. I. N. M.; SIRAM, Y. M.; TAHIRUDDIM, S. **Produção de biodiesel a partir de óleo de palma por transesterificação**. Malásia 2010.

HENDERSON, A; GALEANO, G; BERNAL, R. **Field Guide to the Palms of The Americas**. Princeton: Princeton University Press, 1995. New Jersey, USA, 352 p.

HIANE, P. A.; RAMOS FILHO, M. M; RAMOS, M. I. L; MACEDO, M. L. R. **Bocaiúva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd., pulp and kernel oils: characterization and fatty acid composition**. Brazilian Journal of Food Technology, v.8, p.256-259, 2005. Disponível em: < http://www.ital.sp.gov.br/bj/artigos/bjft/2005/bjtf_71_04.pdf>. Acesso em: 05 de jun. 2014.

KNOTHE, G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of Fatty acid alkyl esters**. Fuel Processing Technology, v.86, p. 1059-1070, 2005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382004001894>>. Acesso em:

KNOTHE, G; VAN GERPEN, J; KRAHL, J; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2007. 340 p.

LIMA, J. R. O. **Pesquisa e Desenvolvimento: Programa de treinamento e formação de auxiliar delaboratório**. BRASIL ECODIESEL. Indústria e Comércio de Biocombustíveis SA. Pesquisa e Desenvolvimento. 2005.

LOZANO, P. **Enzymes in neoteric solvents: From one-phase to multiphase systems**. Murcia, Spain 2010. Disponível em: < <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/gc/b919088k#!divAbstract>>. Acesso em: 17 de ago. 2014.

MA, F; HANNA, MA. **Biodiesel production: a review**. Bioresource Technology. V. 70, p.1-15. 1999. Disponível em: <<http://www.cti2000.it/Bionett/BioD-1999-101%20Biodiesel%20production%20review.pdf>>. Acesso em: 25 de ago. 2014.

MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica**. 2013. 135 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, Lorena, 2013. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97137/tde-08102013-163135/pt-br.php>>. Acesso em: 22 de jan. 2015.

MALACRIDA, C. R; JORGE, N. **Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips**. Brazilian Journal of Food Technology, v.6, n.2, p. 245-249, 2003. Disponível em: <<http://www.ital.sp.gov.br/bj/artigos/brazilianjournal/free/p03137.pdf>>. Acesso em: 05 de set. 2014.

MARZZOCO, A; TORRES, B.B. **Bioquímica básica**. 2.ed. Ed. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro, 1999. 360 p.

MATOS, P. R. R. **Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes**. 2011. 125 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília, 2011. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/8755/1/2011_PauloRobertoRodriguesdeMatos.pdf>. Acesso em: 10 de fev. 2014.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel**. 2010. 118 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, 2010. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Maria_Andrea_Mendes_Formiga_Melo.pdf>. Acesso em: 15 de jan. 2015.

MELO, M. A. R. **Avaliação dos parâmetros de biodiesel e blendas durante armazenamento**. 2014. 90 p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Marco_A_R_Melo.pdf>. Acesso em: 05 de jan. 2015.

MELO, P. G. **Produção e caracterização de biodieseis obtidos a partir da oleaginosa macaúba (*Acrocomia aculeata*)**. 2012. 93 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2012. Disponível em: <<http://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/3103/1/ProducaoCaracterizacaoBiodieseis.pdf>>. Acesso em: 04 mar. 2015.

MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R; BRITO, Y. C. **A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel**. Revista Virtual Química, Vol. 5. p. 63-73, 2013. Disponível em: <<http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/52/ReacaodeTransterificacao.BioDiesel.pdf>>. Acesso em: 03 de jan. 2015.

MICHELIN, S; PENHA, F. M; SYCHOSKI, M. M; SCHERER, R. P; TREICHEL, H; VALÉRIO, A; LUCCIO, M; OLIVEIRA, D; OLIVEIRA, J. V. **Kinetics of ultrasound-assisted enzymatic biodiesel production from Macauba coconut oil**. Renewable Energy. Vol. 76. p. 388-393. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148114007976>>. Acesso em: 22 jan. 2015.

MIRAGAYA, J. C. G. **Biodiesel: tendências no mundo e no Brasil**. Informe Agropecuário, Vol. 26, nº. 229, p. 7-13. Belo Horizonte, 2005. Disponível em: <http://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CB0QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.epamig.br%2Findex.php%3Foption%3Dcom_docman%26task%3Ddoc_download%26gid%3D2248&ei=48n1VPbBCYzCsAT75YDYDg&usg=AFQjCNH63SwJlpdT1emTvpFgPu2JD-ulYA>. Acesso em: 10 de ago. 2014.

MORETTO, E; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises**. 2ed. UFSC. Florianópolis, 1989. 179 p.

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

MOTHÉ, C. G; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo. Artliber Editora, 2002. 300 p.

MOTTA, P. E. F; CURTI, N; OLIVEIRA FILHO, A. T; GOMES, J. B V. **Ocorrência da macaúba em Minas Gerais: relação com atributos climáticos, pedológicos e vegetacionais**. Revista de Pesquisa Agropecuária Brasileira, Vol. 37. Nº 7, p. 1023-1031. 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/pab/v37n7/10807.pdf>>. Acesso em: 15 de out. 2014.

MOURA, E. F. **Embriogênese somática em macaúba: indução de regeneração e caracterização anatômica**. 2007. 83 p. Tese (Doutorado em Genética e Melhoramento) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2007. Disponível em: <http://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CC EQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Fprofile%2FElisa_Moura%2Fpublication%2F29435939_Embriognese_somtica_em_macaba_induo_regenerao_e_caracterizao_anatmica%2Flinks%2F54a3365b0cf256bf8bb0e14b.pdf&ei=pD32Vlew>

GITasASv64GYBg&usg=AFQjCNEigcQ93nE1Sy6NuRLIYzR_guKjNw&bvm=bv.87269000,d.cWc>. Acesso em: 20 de dez. 2014.

NEVES, P. V; SILVA, P. V. B; CÔRREA, W. A; BITTENCOURT, S. S; SOUZA, S. A; MUZZI, R. M. **Caracterização dos óleos obtidos da polpa e da amêndoa da macaúba (*Acromia aculeata*) por FT-IR e CG/MS.** 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2012. Disponível em: <http://sec.s bq.org.br/cdrom/34ra/resumos/T2388-1.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2014.

OLIVEIRA, G. C; MELO, P. G; RUGGIERO, R. **Análise dos parâmetros físico-químicos dos óleos da macaúba (*Acrocomia aculeata*): amêndoa e mesocarpo para a produção de biodiesel.** 6^o Encontro Nacional de Tecnologia Química, Maceió, 2013. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/entequi/2013/trabalhos/50/50-2590-15888.html>>. Acesso em:

OMS – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **OMS: Poluição do ar mata cerca de 7 milhões de pessoas por ano.** 2014. Disponível em: <<http://envolverde.com.br/saude/oms-poluicao-ar-mata-cerca-de-7-milhoes-de-pessoas-por-ano/>>. Acesso em: 05 de dez. 2014.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado.** Editora: Unigráfica, Fortaleza. 2003. 66 p. Disponível em: <<http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 03 de jun. 2014.

PARK, K. J; LEITE, J. T. C. **Reologia.** Disponível em: <<ftp://ftp.agr.unicamp.br/pub/disciplinas/fa-20/>.Reologia. UNICAMP>. Acesso em: 13 abr. 2014.

PERIN, G; ÁLVARO, G; WESTPHAL, E; VIANA, L. H; JACOB, R. G; LENARDÃO, E. J.; D'OCA, M. G. M. **Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation.** Fuel, 2008. Vol 87, p. 2838-2841. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236108000367>>. Acesso em: 05 de jul. 2014.

PIETRE, M. K. **Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos e heterogêneos ácidos e básicos.** 2006. 101 p. Dissertação (Mestre em Ciências Naturais). Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Rio de Janeiro, 2006.

PINTO, A. C; ZUCCO, C; GALEMBEK, F; ANDRADE, J. B; VIEIRA, P. C. **Chemistry without borders.** Química Nova. Vol. 35 nº 10. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n10/34.pdf>>. Acesso em: 03 de jan. 2015.

POUSA, G. P. A. G; SANTOS, A. L. F; SUAREZ, P. A. Z. **History and policy of biodiesel in Brazil**. Energy Policy, v. 35. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030142150700211X>>. Acesso em: 10 de jul. 2014.

RAMOS, L. P; DOMINGOS, A. K; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. **Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil**. Revista Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento, v. 31, p. 28-37, 2003. Disponível em: <<http://www.resol.com.br/textos/Biodiesel.pdf> >. Acesso em: 01 jul. 2014.

REIS, M. C; FREITAS, F; POUBEL, R. L; NASCIMENTO, R. S. V; GIL, R. A. S. S. **Esterificação de ácidos grãos de rejeitos ácidos catalisada por resinas de troca iônica para a produção de biodiesel**. 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2012. Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/7/publicacoes/repositorio/trabalhos/48240820052011813.pdf>>. Acesso em: 05 de dez. 2014

RETTORE, R. P; MARTINS, H. **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais**. Projeto da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, vol. 1. Belo Horizonte, 1983.

RIBEIRO, E. P; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. Instituto Mauá de Tecnologia, Editora: Edgard Blucher. São Paulo, 2004. 184 p.

RODRIGUES, H. S. **Produção e caracterização de biodiesel etílico e metílico utilizando Acrocomia Acculeta**. 2007. Tese de Doutorado – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP, Ribeirão Preto, 2007.

SAAD, E. B. **Etanolise do óleo de milho empregando catalisador alcalinos e enzimáticos**. 2005. 115 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em: <<http://www.quimica.ufpr.br/cpgquim/pgq/dissert/M03205.pdf>>. Acesso em: 21 de mai. 2014.

SAMPAIO, M. J. F. **Produção de biodiesel por catálise heterogênea**. 2008. 70 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2008. Disponível em: <https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/1928/1/Maria_Sampaio_MEQ_2008.pdf>. Acesso em: 16 de jul. 2014.

SCARIOT, A; LLERAS, E; HAY, J. D. **Flowering and fruiting phenologies of the palm *Acrocomia aculeata*: patterns and consequences**. v.27, n.2, p.168 -173. Washington, 1995.

SCHERER, R. P. **Estudo da produção enzimática de biodiesel em banho de ultrassom utilizando diferentes óleos vegetais**. 6º Simpósio Nacional de Biocombustíveis. Rio Grande do Sul, Canoas, 2013. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/biocom/2013/trabalhos/1773-15495.html>>. Acesso em: 15 de dez. 2014.

SEBRAE – SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Biodiesel**. Brasília, 2014. Disponível em: <<http://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/tipoconteudo/organizacao?codTema=7>>. Acesso em: 10 de jan. 2015.

SHARMA, Y.C, SINGH, B; UPADHYAY, S. N. **Advancements in development and characterization of biodiesel: A review**, Fuel, 87, 2355-2373, 2008.

SILVA, R. B; NETO, A. F. L; SANTOS, L. S. S; LIMA, J. R. O; CHAVES, M. H; SANTOS, J. R. **Bioresource Technol**. 2008. Vol 99. P. 6793-6798.

SILVEIRA, D. A. **Produção de Biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) e etanol em reator supercrítico**. 2012. 237 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/96313/310680.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 15 de dez. 2014.

SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2007.

SISTERQUÍMICA S/A. **Laudo de análise do sulfonac APTS 95**. 2014

SUN, D. **Infrared Spectroscopy: For Food Quality Analysis and Control**. Academic Press, 2009.

TEIXEIRA, C. V. **Análise de emissões e desempenho de motores diesel utilizando óleo diesel comercial, biodiesel de palma (B100) e misturas (Bx)**. 2010. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Mecânica) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <

http://www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/mec2010/mec_Dissertacao_2010_Claudio_Vidal_Teixeira.pdf>. Acesso em: 05 de maio. 2014.

TEIXEIRA, L. C. **Produção de biodiesel**. Informe Agropecuário. v. 26, n. 229, p. 79-86. Belo Horizonte, 2005.

TOMASEVIC, A. V; SILER-MARINKOVIC, S. S; **Methanolysis of used frying oil**. Fuel Processing Technology, v. 81, p. 1-6, 2003.

U.S.Department of Energy – Energy Efficiency and Renewable Energy. **Biodiesel Handling and Use Guidelines**. Ed. 3. 2006.

VIEIRA, A. S; AGUIAR, H. F; CHAVES, J. F. N; NEVES, R. M. P. S; CANO ANDRADE, M. H. C. **Estudo preliminar para o desenvolvimento de um processo industrial de extração de óleo do fruto da palma de macaúba**. Relatório de Pesquisa: Laboratório de Operações e Processos, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

VIOMAR, A. **Estudo das variáveis da produção de biodiesel**. 2013. 91 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia). Universidade Estadual do Centro-Oeste Guarapuava, 2013. Disponível em: <http://www.unicentro.br/posgraduacao/mestrado/bioenergia/dissertacoes/disserta_oA_line_final_517ff921e5bd5.pdf>. Acesso em: 05 de jan. 2015

WAZILEWSKI, W. T. **Estudo da estabilidade do biodiesel de crambe e soja**. 2012. 50 p. Dissertação (Mestrado em Energias na Agricultura). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2012. Disponível em: <http://projetos.unioeste.br/pos/media/File/energia_agricultura/pdf/Dissertacao_Willian_Wazilewski.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2015.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnica-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Universidade Federal de Lavras, 2004. Disponível em: <http://oleo.ufla.br/anais_02/artigos/t114.pdf>. Acesso em: 12 de ago. 2014.

APÊNDICE A

Análises termogravimétricas dos ensaios do planejamento 3 (26 a 38) bem como das análises de validação (39 a 41).

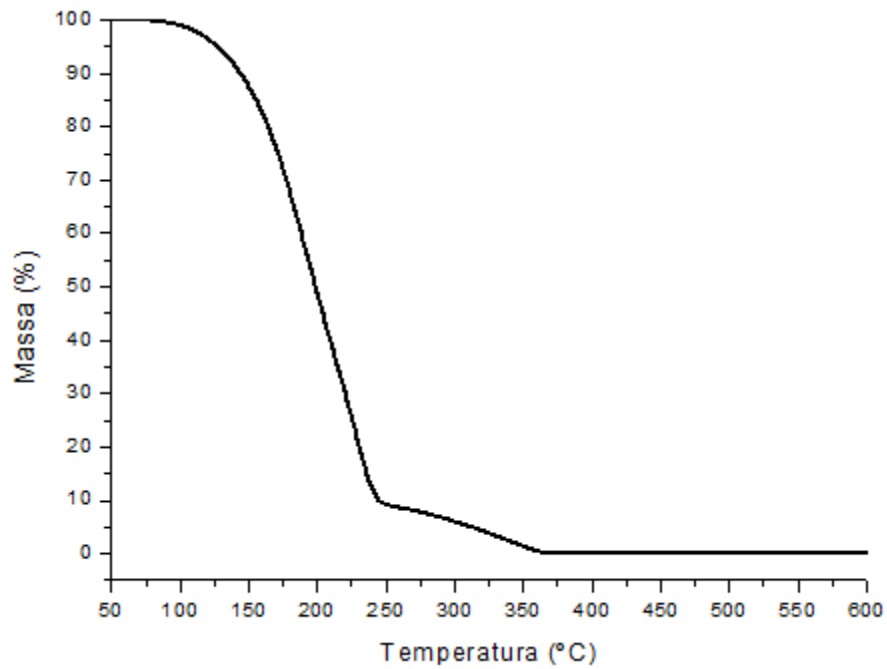


Figura 22- Termograma do ensaio 31 (C = 8% e t = 4 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 91%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

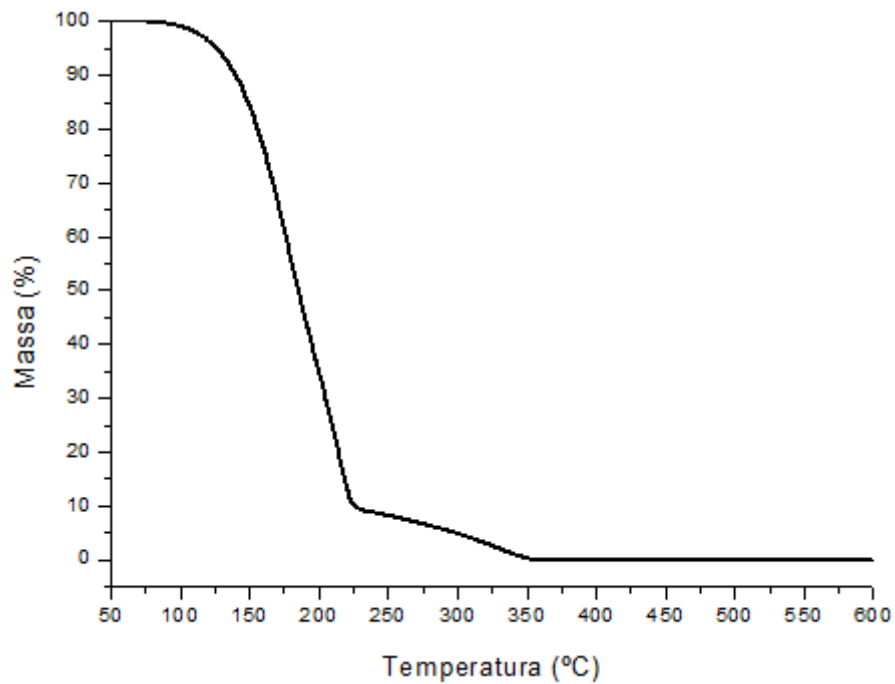


Figura 23- Termograma do ensaio 32 (C = 8% e t = 2 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 80%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

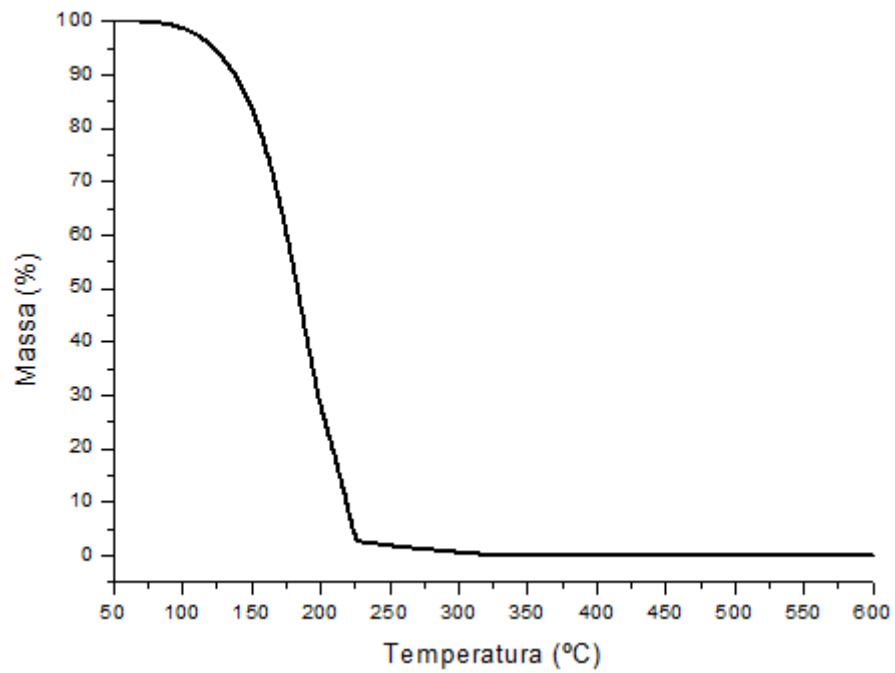


Figura 24 - Termograma do ensaio 33 (C = 15% e t = 4 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 98%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

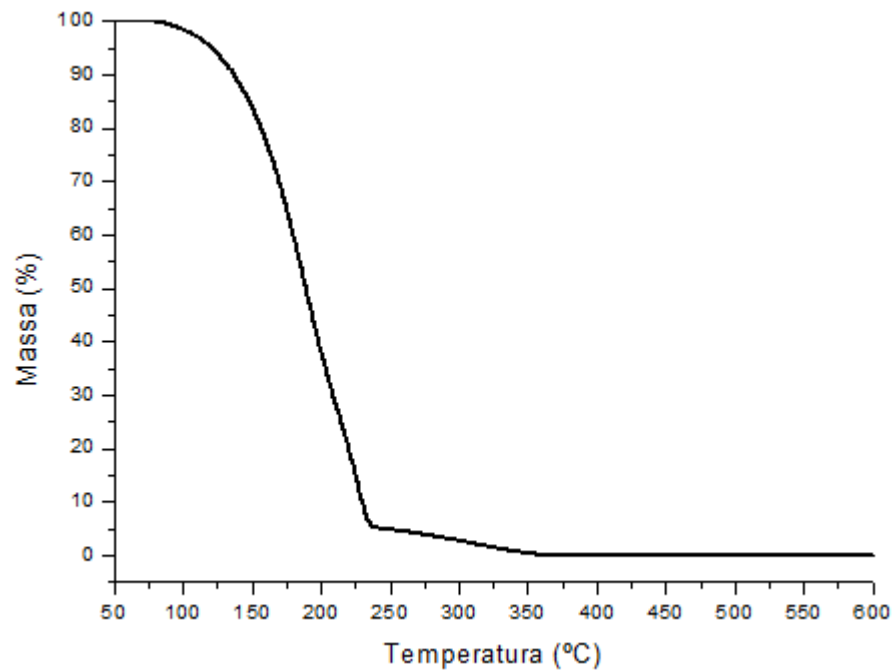


Figura 25 - Termograma do ensaio 34 (C = 15% C e t = 2 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 93%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

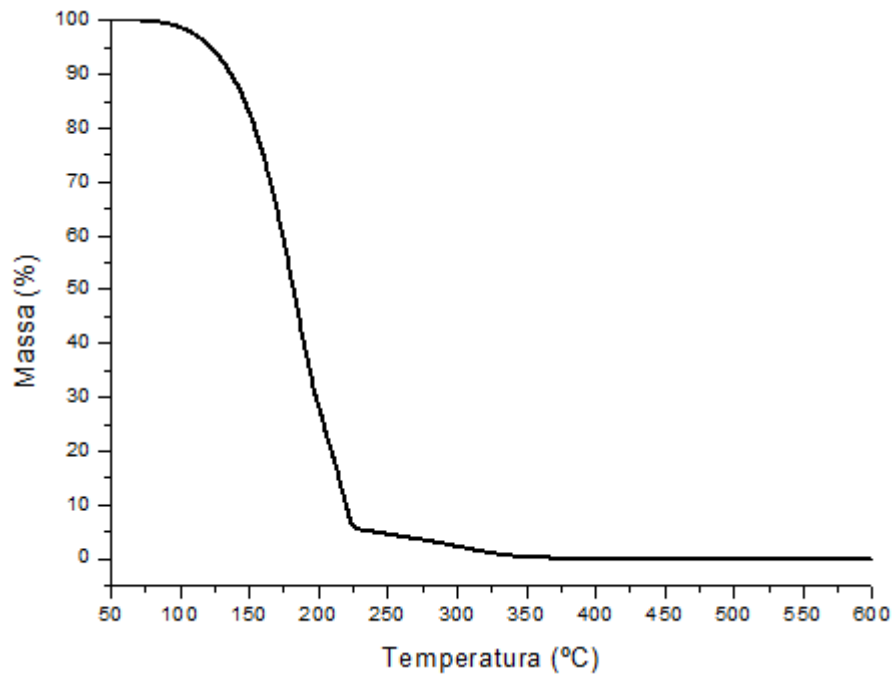


Figura 26 - Termograma do ensaio 35 (C = 11,5% e t = 3 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 94%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

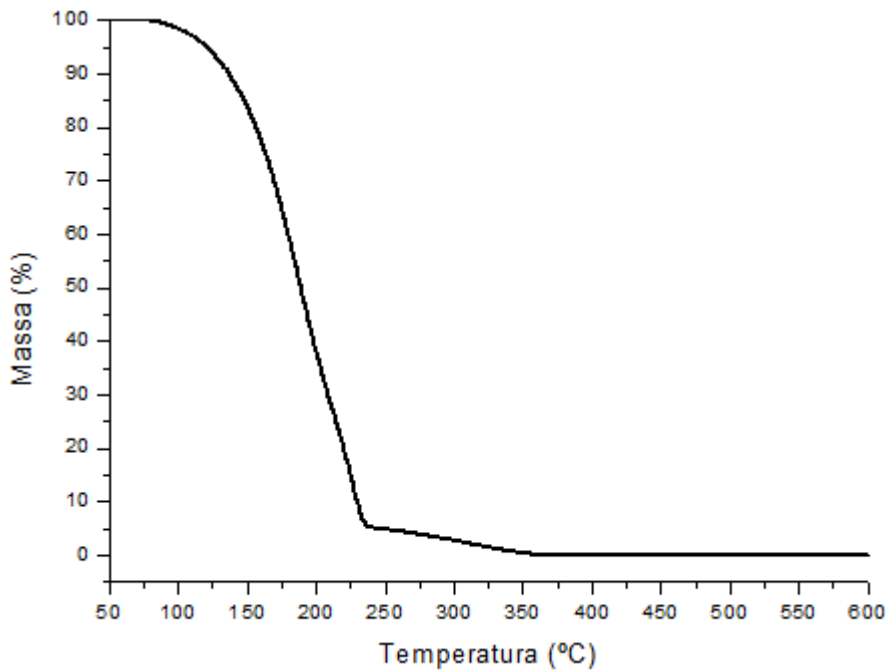


Figura 27 - Termograma do ensaio 36 (C = 11,5% e t = 3 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 93%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

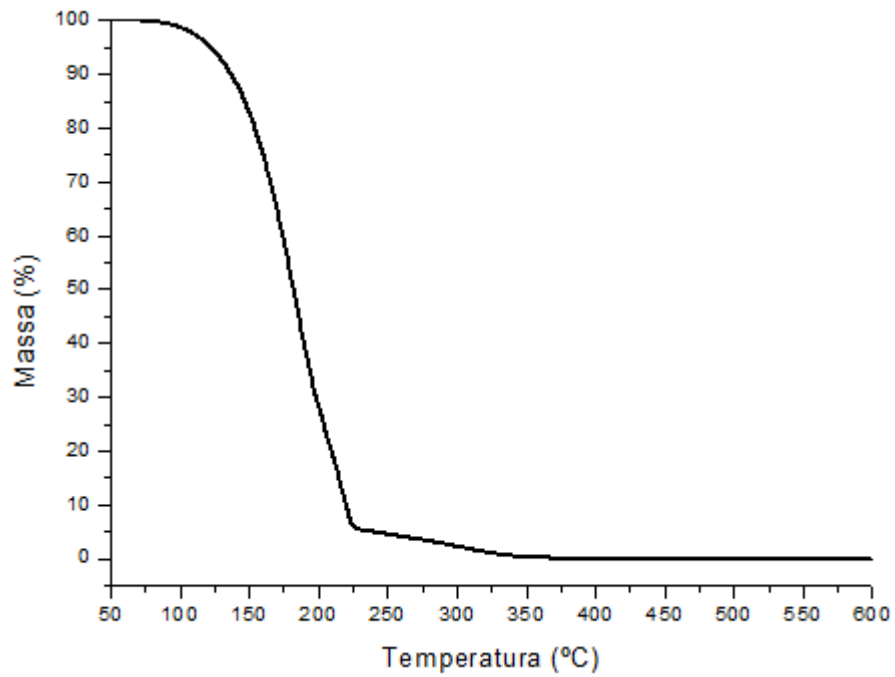


Figura 28 - Termograma do ensaio 37 (C = 11,5% e t = 3 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 94%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

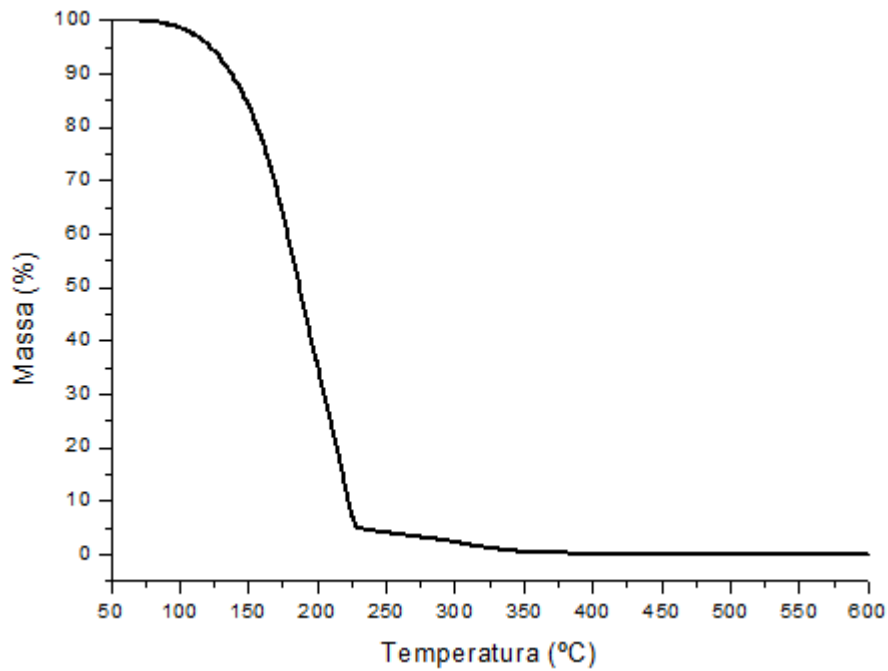


Figura 29 - Termograma do ensaio 38 (C = 11,5% e t = 3 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 95%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

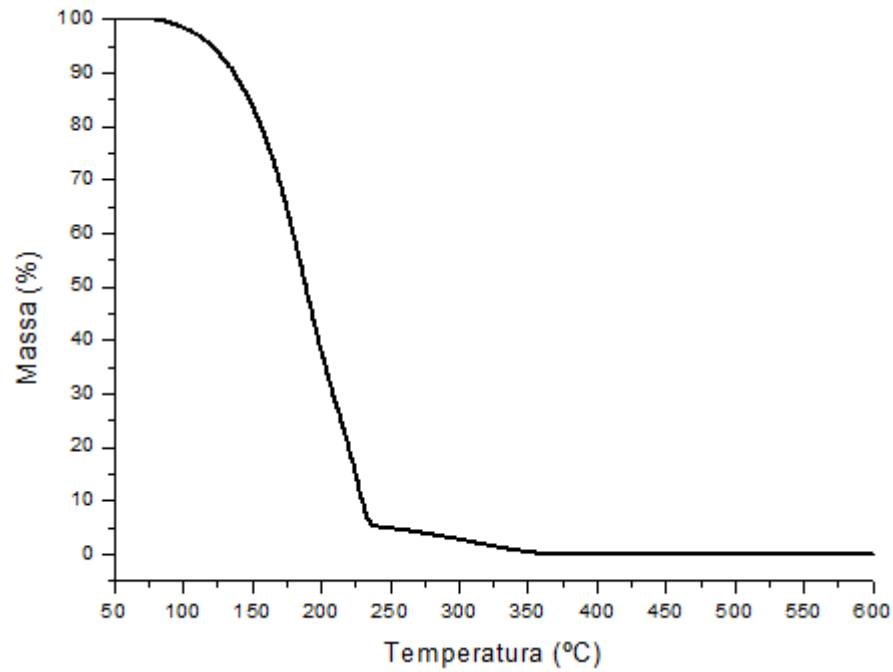


Figura 30 - Termograma do ensaio 39 (C = 11,5% C e t = 2 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 93%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

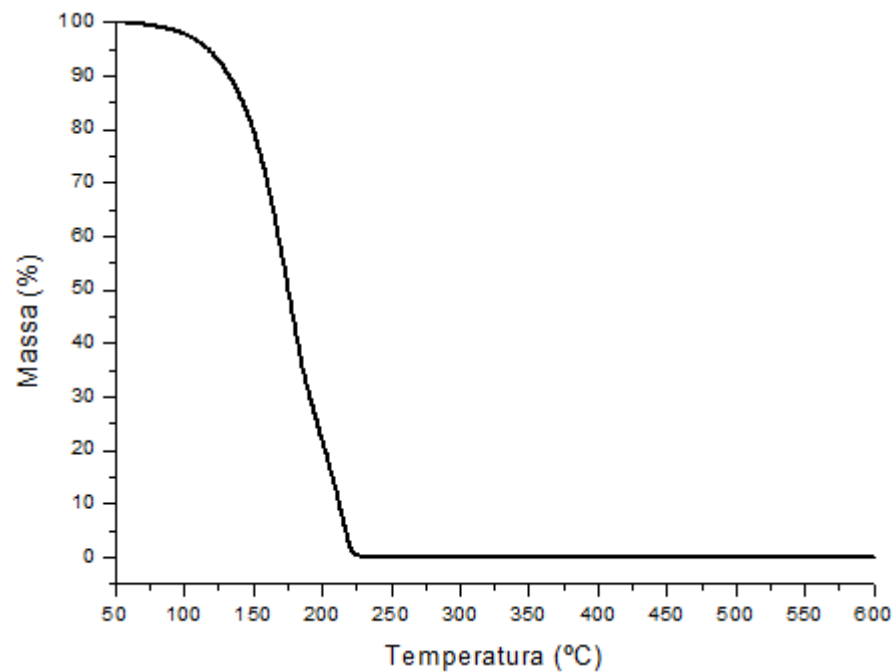


Figura 31 - Termograma do ensaio 40 (C = 11,5% C e t = 4,25 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 99%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

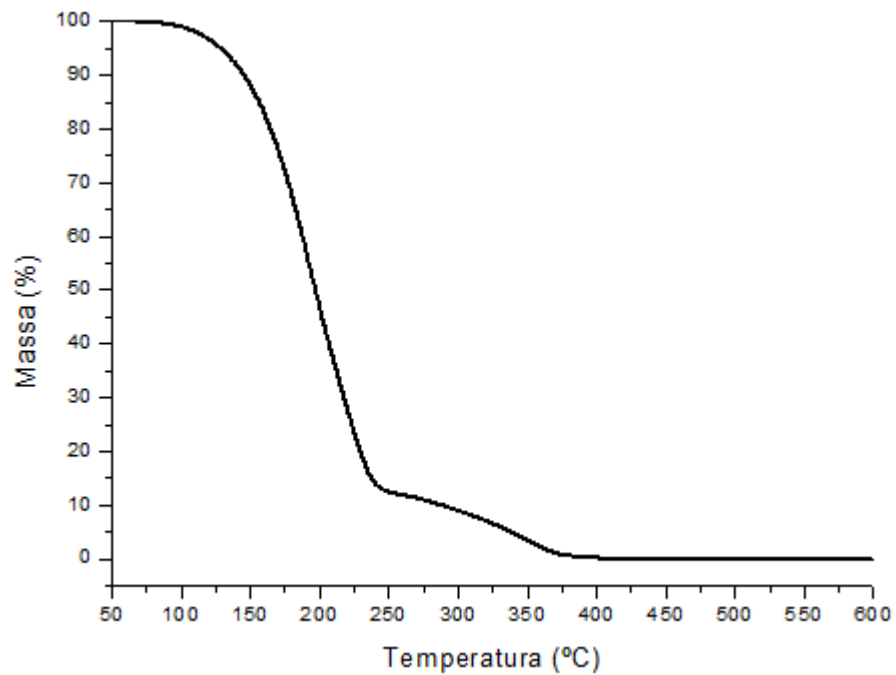


Figura 32 - Termograma do ensaio 41 (C = 11,5% e t = 1,35 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 88%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

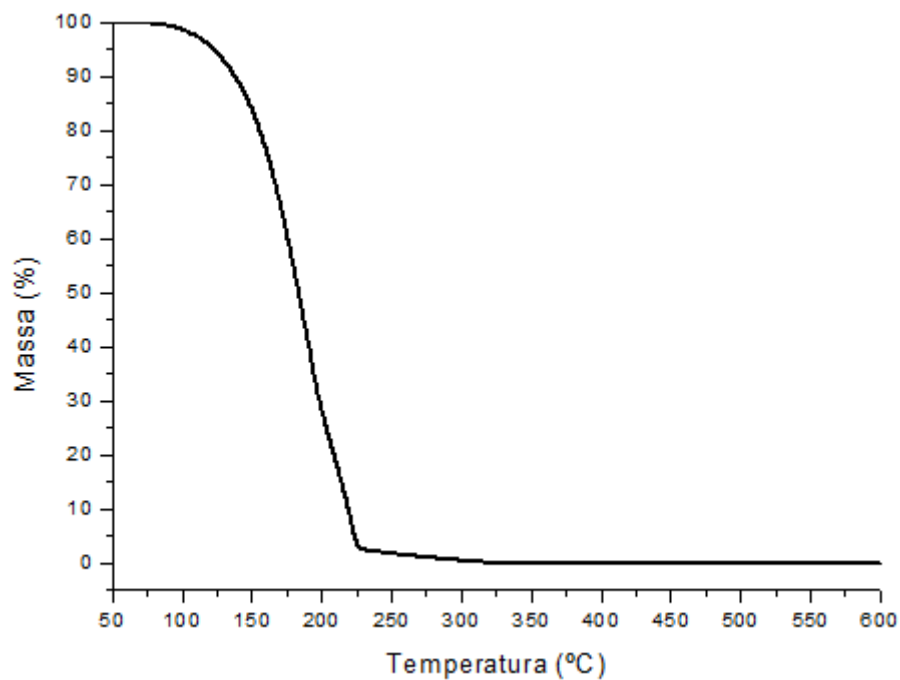


Figura 33 - Termograma do ensaio 42 (C = 16,4% e t = 3 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 98%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

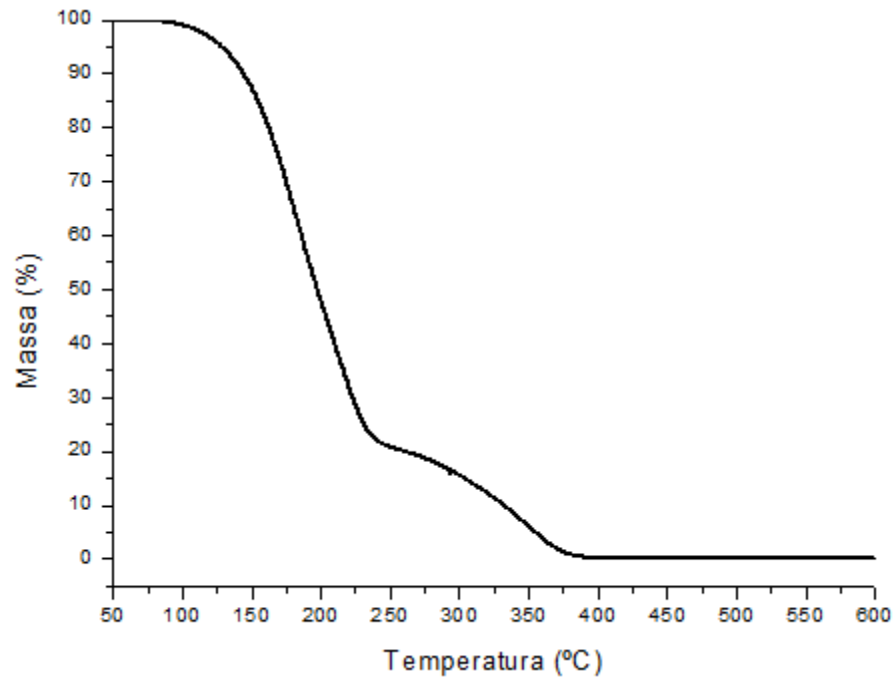


Figura 34 - Termograma do ensaio 43 (C = 6,6% C e t = 3 h) do planejamento 3, com teor de ésteres de 79%, a temperatura de 65°C, razão molar óleo:metanol de 1:6 e 200 rpm de agitação

ANEXO A

Na Tabela 17 é possível observar o laudo técnico do catalisador (Sulfonac ATS 95).

Tabela 17 - Laudo de análise do sulfonac ATS 95

ANÁLISE	ESPECIFICAÇÕES		RESULTADOS
Aparência	Liq. Pastoso ambar		Liq. Pastoso ambar
Sólidos (%)	97,0	100	99,2
Ácido Sulfúrico (%)	Máximo	1,50	1,22
Concentração (%)	94,0	99,0	95,0
Insulfonados (%)	Máximo	0,50	0,15

Fonte: Laudo de análise, Sisterquímica S/A (2014).