

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
ENGENHARIA DE ALIMENTOS

JULIANA ARANTES SILVA

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS ATRAVÉS DO ÓLEO DE
MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*)**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Campo Mourão, 2017

JULIANA ARANTES SILVA

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS ATRAVÉS DO ÓLEO DE
MACAÚBA (*Acromomia aculeata*)**

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado ao Curso Superior de Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Campo Mourão, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Stéphani Caroline Beneti

CAMPO MOURÃO, Novembro 2017



TERMO DE APROVAÇÃO

PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS ATRAVÉS DO ÓLEO DE MACAÚBA (*Acromomia aculeata*)
POR
JULIANA ARANTES SILVA

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado em 01 de dezembro de 2017 às 10h00 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof^a. Dr^a. Stéphanie Caroline Beneti

Orientador

Prof^o. Dr^o. Paulo Henrique Marco

Membro da banca

Prof^a. Dr^a. Ailey Aparecida Coelho Tanamati

Membro da banca

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR Câmpus Campo Mourão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, que me enche de fé e perseverança e me dá forças a cada novo dia. Muito obrigada.

Aos meus familiares que me dão apoio moral e financeiro para que eu possa alcançar os meus objetivos. Mãe e Letícia, sem vocês nada disso seria possível, pois o amor que encontro em nossa família é o principal motivo e toda a força que possuo para seguir a minha vida. Ao meu pai, que mesmo distante sempre se fez presente e preocupado comigo, muito obrigada.

Aos meus melhores amigos de Campo Mourão, pois sem eles teria sido muito menos empolgante e inesquecível essa caminhada. Jacqueline Henrique, Natália Volpe, Isabella Santos, Anderson Lazzari, Heloá Palma, Juliana Dovirgens, entre outros, obrigada por tornarem os meus dias mais cheios de vida. E em especial, a minha querida amiga Bianca Azevedo, pelas broncas, conselhos, festas, apoio, obrigada por ser um dos pilares que me sustentou até aqui.

Ao meu namorado, Gustavo Leme Rafael, pelo apoio, carinho e amor em todos esses anos que me acompanhou na graduação. Sem você eu também não teria chegado até aqui.

À minha orientadora, Stéphanie Beneti, pela paciência, orientação e conselhos para tornar mais fácil essa reta final. À Haniele, por ajudar nas análises, e a minha querida amiga Beatriz Proença, pelo apoio, suporte e companhia nesses últimos dias de trabalho.

Agradecer também a minha banca, Ailey e Paulo, por aceitarem meu convite e dedicarem um tempo para mim. Muito obrigada.

Às técnicas do laboratório, a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, aos meus professores, muito obrigada pelo suporte e aprendizado que me guiaram até aqui.

RESUMO

SILVA, J. A. **Produção de ésteres metílicos através do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*)**. 2017. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2017.

Com aumento no consumo de petróleo no mundo e por se tratar de uma energia limitada e poluente, novas fontes de energia limpa e renovável têm sido buscadas, como o biodiesel. O biodiesel pode ser obtido através de vários óleos vegetais, sendo um deles o óleo de macaúba. A grande dificuldade na produção de biodiesel a partir do óleo bruto da polpa de macaúba é sua grande quantidade de ácidos graxos livres, que inviabiliza o uso de catalisadores homogêneos alcalinos. Assim, catalisadores heterogêneos podem ser utilizados para substituição dos catalisadores homogêneos. O presente trabalho teve como objetivo a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) utilizando catalisador heterogêneo para fim de acelerar a reação. As condições das reações foram avaliadas utilizando um planejamento experimental e os ésteres metílicos de ácidos graxos, obtidos em reator contínuo com temperatura controlada, foram quantificados por cromatografia gasosa por metodologia apropriada e utilizando heptadecanoato de metila como padrão interno. A condição experimental utilizando 10,5 g de catalisador Amberlyst[®]15, 1:15 razão molar de óleo:metanol, 110°C e vazão de alimentação da solução óleo:metanol de 1,0 mL.min⁻¹ foi a melhor condição apresentando teor em ésteres de 43,31%.

Palavras-chave: Óleo de macaúba; Biodiesel; Reator contínuo; Amberlyst[®]15.

ABSTRACT

SILVA, J. A. **Production of methyl esters through macaúba oil (*Acrocomia aculeata*)**. 2017. 45 p. Course Completion Work – Academic Department of Foods, Federal Technological University of Paraná. Campo Mourão, 2017.

Due to the increasing oil consumption in the world and because it is a finite and polluting energy, new sources of clean and renewable energy have been sought, such as biodiesel. Biodiesel can be obtained through various vegetable oils, one of which is macaúba oil. The great difficulty in the production of biodiesel from the crude oil of the macaúba pulp is its large amount of free fatty acids, which makes the use of homogeneous alkaline catalysts unfeasible. Thus, heterogeneous catalysts can be used to substitute the homogeneous catalysts. The present work had as objective the production of methyl esters of fatty acids from the oil of macaúba pulp (*Acrocomia aculeata*) using heterogeneous catalyst in order to accelerate the reaction. The reaction conditions were evaluated using an experimental design and the fatty acid methyl esters obtained from a continuous temperature controlled reactor were quantified by gas chromatography by appropriate methodology and using methyl heptadecanoate as the internal standard. The experimental condition using 10,5 g of Amberlyst®15 catalyst, 1:15 molar ratio of oil: methanol, 110°C and feed flow of the oil: methanol solution of 1.0 mL.min⁻¹ was the best condition showing content of esters of 43.31%.

Keywords: Macaúba oil; Biodiesel; Continuous reactor; Amberlyst®15.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>).....	4
Figura 2. Fruto da macaúba	5
Figura 3. Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo	8
Figura 4. Reação de esterificação de um ácido graxo com um álcool de cadeia curta	9
Figura 5. Vista geral do reator	13
Figura 6. Vista dentro do reator	13
Figura 7. Diagrama esquemático do aparato experimental	17
Figura 8. Vista geral do cromatógrafo gasoso.	19
Figura 9. Conversão em ácidos graxos livres para validação do equipamento.	20
Figura 10. Gráfico de Pareto para teor em ésteres do óleo de polpa de macaúba com os efeitos das variáveis 95% de confiança.	22
Figura 11. Curvas de contorno para interação da vazão e da razão molar na conversão dos ácidos graxos livres.....	24
Figura 12. Superfície de resposta para os mesmos parâmetros vazão <i>Versus</i> razão molar.	25
Figura 13. . Curvas de contorno para interação da razão molar e da temperatura na conversão dos ácidos graxos livres.	26
Figura 14. Superfície de resposta para os mesmos parâmetros temperatura <i>Versus</i> razão molar.	26
Figura 15. Curvas de contorno para interação da temperatura e da vazão na conversão dos ácidos graxos livres.....	27
Figura 16. Superfície de resposta para os mesmos parâmetros temperatura <i>Versus</i> vazão.....	28
Figura 17. Testes de esterificação em condições homogêneas utilizando os ácidos sulfúrico, fosfórico, tricloroacético e metanosulfônico	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características físico-químicas do óleo de macaúba.....	6
Tabela 2. Comparação do óleo de macaúba: casca, polpa, amêndoa.	8
Tabela 3. Planejamento experimental para a reação de esterificação e transesterificação do óleo da polpa de macaúba.	16
Tabela 4. Matriz do planejamento experimental completo, com variáveis reais e codificadas.	16
Tabela 5. Resultados do % Teor em Ésteres do planejamento.	21
Tabela 6. Resultados para a análise estatística de variância com 95% de confiança para o teor em ésteres metílicos do óleo de polpa de macaúba.....	23
Tabela 7. Condições experimentais e resultados para a esterificação dos AGLs do óleo de macaúba.....	30

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Óleo de macaúba e o Biodiesel	4
3.2. Transesterificação e esterificação	8
3.3. Catalisador	9
4. METODOLOGIA	12
4.1. Materiais.....	12
4.2. Desenvolvimento do aparato experimental	12
4.3. Validação do aparato experimental com ácido graxo livre de soja.....	14
4.4. Análise dos ácidos graxos livres presentes no óleo de polpa de macaúba e no ácido graxo de soja para validação do equipamento	14
4.5. Realização do planejamento	15
4.6. Produção de biodiesel de óleo de macaúba bruto	16
4.7. Quantificação de ésteres metílicos por cromatografia gasosa	17
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
6. CONCLUSÃO	31
7. REFERÊNCIAS	32

1. INTRODUÇÃO

Com base no desenvolvimento econômico e com o crescimento da população no mundo, é visível o aumento de consumo de petróleo (HUANG et al., 2015). Porém se trata de uma fonte de energia limitada e poluente. Uma alternativa para se solucionar esses problemas seria a utilização de uma fonte de energia como o biodiesel, que vem ganhando espaço pelo fato de ser renovável e ser considerado energia limpa (ZABET et al., 2014).

Pode-se definir biodiesel como uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME – Fatty Acids Methyl Esters) ou ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE – Fatty Acids Ethyl Esters) que deriva de uma matéria prima renovável de lipídeos, sendo sua origem de gordura animal ou óleos vegetais (DEMIRBAS, 2008). Os óleos vegetais estão sendo cada vez mais utilizados pelo fato de aumentar a sustentabilidade e reduzir os custos de matéria-prima (CHAI et al., 2014). São utilizados para uma grande variedade de produtos, como sabões, detergentes, produtos cosméticos, farmacêuticos e vem sendo utilizados como fonte de matéria prima para síntese de biodiesel (GUNSTONE et al., 2001).

Diversos óleos vegetais (soja, dendê, girassol, amendoim), têm sido usados em transesterificações com metanol e etanol e apresentam sucesso na produção de biodiesel. Tratam-se, entretanto, de óleos para aplicações alimentícias, cujos preços oscilam em função do mercado internacional. Já o óleo de macaúba não compete com produtos alimentícios. A fruta da macaúba tem sido indicada como uma espécie oleaginosa promissora para a produção de óleo vegetal destinado à fabricação de biodiesel oriundo da sua polpa, principalmente devido ao alto volume de óleo por hectare, a rusticidade da planta, e pelo suporte que os coprodutos podem proporcionar à sua rentabilidade (EMBRAPA, 2011).

O biodiesel pode ser obtido através de duas reações: (i) reação de transesterificação e (ii) reação de esterificação. A transesterificação é o principal método de produção do biodiesel. Neste processo, um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool (razão 1:3), na presença de um catalisador, que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático (RAMOS et al., 2011).

Outra opção para obtenção do biodiesel é através da reação de esterificação, que consiste na reação entre os ácidos carboxílicos, encontrados nos óleos vegetais, com metanol ou etanol para formar ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, e água. Na esterificação, os ácidos graxos assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem consideradas rotas tecnológicas baseadas em matérias-primas de alta acidez, até porque representam matérias primas de baixo valor agregado, dificilmente compatível com a realidade do setor de biocombustíveis. Nesse processo, as reações de um ácido graxo com um mono-álcool formam ésteres. As reações de esterificação são catalisadas por ácidos (SOLOMONS e FRYHLE, 2002).

Para fim de acelerar as reações se faz uso de catalisadores, podendo eles ser heterogêneo ou homogêneo. Atualmente, as pesquisas no campo de catalisador heterogêneo vêm ganhando espaço pelo fato dos problemas apresentados pelo catalisador homogêneo, que apesar do baixo custo e alta eficiência, possui uma dificuldade na separação do produto final. Já os heterogêneos apresentam um bom desempenho, menos tóxicos e de fácil separação (YAN et al., 2013).

Desta forma, o trabalho pretende avaliar a reação de esterificação e transesterificação de um triglicerídeo bruto proveniente do óleo da polpa de macaúba, em um reator contínuo utilizando catalisador heterogêneo para a reação, visando a produção de ésteres de ácidos graxos livres a partir do óleo de macaúba que apresenta um elevado percentual de ácidos graxos livres.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho é produzir ésteres metílicos de ácidos graxos livres através da reação de esterificação e transesterificação simultâneas, a partir do óleo bruto da polpa de macaúba, utilizando um catalisador heterogêneo.

2.2. Objetivos específicos

Com o objetivo geral do trabalho definido, foi possível delinear os objetivos específicos do trabalho:

- Caracterização da amostra de óleo de macaúba, através da titulação com hidróxido de potássio (KOH), para avaliação da quantidade de ácidos graxos livres presentes antes das reações simultâneas de esterificação e transesterificação;
- Realizar um planejamento de experimentos para avaliar a melhor condição da reação de esterificação e transesterificação, analisando as seguintes variáveis: i) razão molar de álcool (metanol): óleo de macaúba; ii) vazão; iii) temperatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção apresentará as características da macaúba, discorrendo sobre o seu potencial para a produção de biodiesel. Serão apresentadas as características do óleo e o perfil dos ácidos graxos, e ainda as reações de esterificação e transesterificação para produzir biodiesel, e os catalisadores que são utilizados para acelerar a reação.

3.1. Óleo de macaúba e o Biodiesel

A macaúba, pertencente à família *Acrocomia*, se estendendo pelos estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. Amplamente cultivada no cerrado brasileiro, a macaúba se divide em duas espécies: a *Acrocomia aculeata* e *Acrocomia hassleri*, que se diferenciam somente pelo tamanho, onde a *Acrocomia aculeata* é de maior porte e mais cultivada (BORA et al., 2004; LORENZI, 2006; AMARAL, 2007). A macaúba (*Acrocomia aculeata*) possui capacidade de produzir até 6,5 toneladas por hectare de óleo e a composição de óleo na sua polpa chega a cerca de 65% em base seca (MARIANO et al., 2011). A Figura 1 apresenta a palmeira de macaúba (*Acrocomia aculeata*).

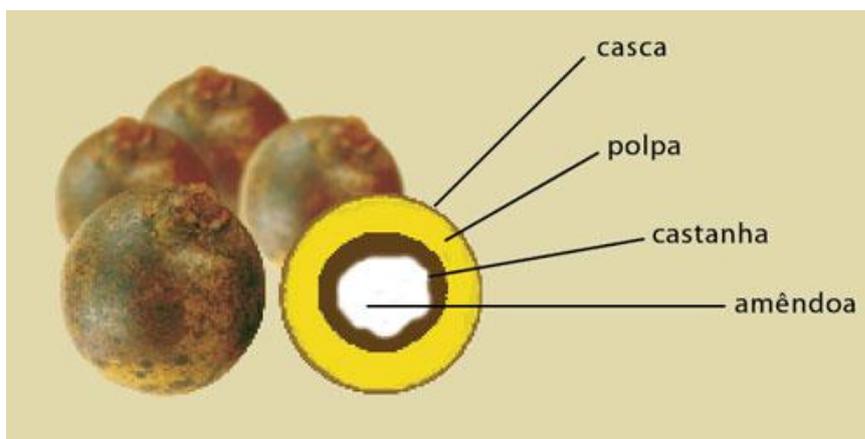
Figura 1. Macaúba (*Acrocomia aculeata*)



Fonte: MF Rural (2017)

Os frutos da macaúba são esféricos tendo tamanho médio de 2,5 a 5,0 cm. O epicarpo rompe-se com facilidade quando maduro. O mesocarpo é comestível tendo sabor adocicado, e rico em glicerídeos. O endocarpo é aderido à polpa possuindo amêndoas oleaginosas. Com coloração amarela, a frutificação ocorre durante o ano todo. Entretanto, entre setembro e janeiro possui melhor período de colheita (LORENZI, 2006). A Figura 2 mostra como o fruto da macaúba se divide.

Figura 2. Fruto da macaúba



Fonte: Jornal da UNICAMP (2013)

A macaúba tem grande importância para região tropical devido à grande variedade de produtos que pode se obter através do fruto, que varia da alimentação até como matéria prima para indústrias (LORENZI, 2006).

Entre as variadas possibilidades do uso do fruto, destaca-se a utilização da macaúba como matéria prima na produção de biodiesel (AMARAL, 2007). Esse destaque origina-se da grande viabilidade econômica devido ao seu alto rendimento de óleo e pela possibilidade de cada parte do seu fruto ser utilizada. Assim, dependendo da parte processada, consegue-se gerar coprodutos, por exemplo, óleos ricos em ácido oléico (da polpa), óleos ricos de ácido láurico (da semente), entre outros (PIRES et al., 2013).

Na polpa se encontram os maiores teores de óleo em relação à amêndoa, onde o óleo extraído da amêndoa é fino e transparente, rico em ácido láurico e oléico, tendo assim maior potencial para indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica. O óleo extraído da polpa é mais denso e possui uma

coloração avermelhada, sendo rico em ácido oléico e palmítico, tendo melhor desempenho em processos industriais. No entanto, apresenta perda de qualidade com o armazenamento. E a composição de lipídios em sua polpa, tem média de 8,14 g em 100 g em base úmida (BORA& ROCHA, 2004).

Segundo Amaral, (2007) as características físico-químicas do óleo de macaúba podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características físico-químicas do óleo de macaúba

Características Físico-químicas	Macaúba	
	Amêndoa	Polpa
Teor de ácidos graxos livres (oléico, %)	0,2 – 0,7	0,3 – 1,0
Densidade 25°C g(cm ⁻³)	0,9176	0,9256
Índice de refração 25°C	-	1,4662
Índice de saponificação	221	192
Índice de iodo	20	84
Viscosidade a 37.8°C (cSt)	35,2	46,4
Índice de peróxido (meq g ⁻¹)	9,4	8,0

Fonte: AMARAL (2007).

O óleo de macaúba possui um percentual de ácidos graxos livres médio de 70% tendo menos que 5% de água (VYAS et al., 2010). Os óleos vegetais têm grandes pesos moleculares que variam de 600 a 900 g.mol⁻¹ (SRIVASTAVA et al., 2000). Segundo Silveira (2014), o óleo de macaúba apresenta massa molar de 826,08 g.mol⁻¹.

O óleo da polpa se destaca como matéria-prima para síntese de biodiesel, com uma alta carga de ácidos graxos insaturados, aproximadamente 73%, tendo um destaque especial o ácido oléico, que apresenta maior composição dentre todos os ácidos presentes (COIMBRA & JORGE, 2011).

A composição do ácido graxo é um importante parâmetro para indústria, pois fatores como teor de água, valor de ácido, estabilidade à oxidação podem influenciar as reações de transesterificação do óleo (MEHER et al., 2006).

Apesar do óleo de soja ser o mais empregado para produção de biodiesel, por fatores de disponibilidade e quantidade no mercado nacional, o custo limita seu uso, pois demanda maior despesa para produção do biodiesel devido à matéria-prima (CANAKCI, 2007).

A utilização da macaúba como matéria-prima para produção de biodiesel no Brasil se mostra promissora devido a sua alta produtividade, baixo custo de produção e facilidade de extração do óleo (FARIA, 2010). Por fornecer um óleo de alta qualidade, a *Acrocomia aculeata* mostra grande potencial para a produção de biodiesel (ABREU et al., 2012). E chama atenção pela proximidade de produção de óleo/ha comparado ao óleo de palma (CÉSAR et al., 2015).

Os óleos utilizados para a produção de biodiesel quando não refinados, apresentam uma grande quantidade de carga ácida, caracterizado pela presença de ácidos graxos livres (AGL) que dificultam o processo de transesterificação direta, pois a transesterificação normalmente utiliza catalisadores homogêneos e alcalinos por serem mais baratos. Entretanto, essa alternativa não é possível para óleos brutos que contenham grande quantidade de carga ácida devido à formação de sabões (saponificação) pelos mesmos, em reação com catalisador alcalino e álcool (BENETI, 2015). Sendo assim, reações de transesterificação, esterificação e hidrólise com catalisador homogêneo alcalino são inviáveis (RAMADHAS et al., 2005; SUAREZ et al., 2007).

Segundo Meher e seus colaboradores (2006), a porcentagem de ácidos graxos presentes na polpa do óleo de macaúba pode apresentar teor de ácido oléico de até 65,87%. Amaral (2007) fez uma comparação entre os óleos extraídos de diferentes partes do fruto da macaúba, como mostra na Tabela 2.

Tabela 2. Comparação do óleo de macaúba: casca, polpa, amêndoa.

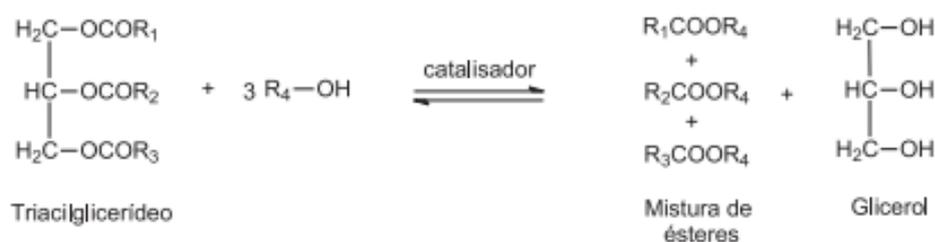
Ácidos Graxos	Macaúba		
	Casca%	Polpa%	Amêndoa%
Ácido Caprílico	-	-	6,2
Ácido Cáprico	-	-	5,3
Ácido Láurico	-	-	43,6
Ácido Mirístico	-	-	8,5
Ácido Palmítico	24,6	18,7	5,3
Ácido Palmitoelico	6,2	4,0	-
Ácido Estearico	5,1	2,8	2,4
Ácido Oléico	51,5	53,4	25,5
Ácido Linoleico	11,3	17,7	3,3
Ácido Linolênico	1,3	1,5	-
Ácidos Saturados	29,7	21,5	71,2
Ácidos Insaturados	70,3	78,5	28,8

Fonte: AMARAL (2007).

3.2. Transesterificação e esterificação

Na transesterificação de óleos vegetais, um éster reage com um álcool na presença de uma base ou ácido forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol (KNOTHE et al., 2005), como mostrada na Figura 3. Para que ela seja estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triacilglicerídeo é necessária.

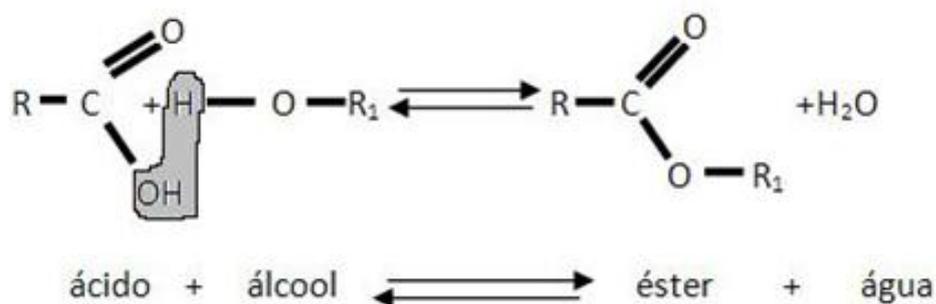
Figura 3. Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo



A reação de esterificação é um processo reversível, provendo como produto principal um éster específico. Entre os diversos métodos que podem

ser utilizados para sintetizar os ésteres, um bom exemplo é a reação de esterificação de Fischer (1895), na qual, sob aquecimento, um ácido carboxílico reage com um álcool, produzindo éster e água. Esta reação, quando processada em temperatura ambiente, é lenta, mas pode ser acelerada com o emprego de aquecimento e/ou catalisador ácido, para a obtenção do biodiesel (KNOTHE et al., 2005). Esse mecanismo está representado na Figura 4:

Figura 4. Reação de esterificação de um ácido graxo com um álcool de cadeia curta



Utilizou-se o metanol para as reações por conter uma cadeia de carbonos menor que o etanol e solubilizar a solução óleo:álcool por completo, não necessitando de agitação mecânica.

3.3. Catalisador

Catalisadores são substâncias que tem a capacidade de aumentar a velocidade de reação, em que a reação sofra modificação de natureza química no processo. Os catalisadores podem auxiliar na reação, sendo estes separados em homogêneos e heterogêneos (YAN et al., 2013).

Nas reações de transesterificação e esterificação utiliza-se um catalisador para acelerar a reação. Os catalisadores homogêneos são mais utilizados por serem mais baratos, mais eficientes, promovendo um maior rendimento. Porém requerem uma matéria prima refinada, apresentam dificuldade na separação, sendo necessárias várias lavagens, gerando grande quantidade de efluente a ser tratado, além da possibilidade de corrosão nos equipamentos (YIN et al., 2015). Portanto, os catalisadores heterogêneos se apresentam como uma melhor alternativa, pois além de serem menos tóxicos,

como há a possibilidade de reutilização do catalisador e a simplificação do processo de purificação do biodiesel, podem ser facilmente separados do produto final através de um processo de filtração, reduzindo assim os impactos ambientais (PIRES et al., 2013).

Espera-se de um catalisador heterogêneo, um processo de produção de biodiesel eficaz com baixo custo e o impacto ambiental mínimo, devido à possibilidade de simplificar os processos de produção e purificação em condições suaves. Por este motivo, muitos catalisadores heterogêneos para a transesterificação de óleos e esterificação de ácidos graxos têm sido desenvolvidos (KANSEDO et al., 2014).

Devido à presença de alta quantidade de ácidos graxos livres no óleo da polpa de macaúba bruto, nas reações de transesterificação de triacilglicerídeos podem ser utilizados catalisadores alcalinos. Porém, para a reação de esterificação de ácidos graxos livres, onde os ácidos graxos livres são submetidos à reação direta com um álcool de quatro carbonos ou menos, faz-se uso de catalisadores ácidos, pois os ácidos graxos em contato com os catalisadores alcalinos saponificam, aumentam a viscosidade e diminuem assim o rendimento da reação. Portanto, como os óleos vegetais brutos contêm uma grande quantidade de ácidos graxos livres, utiliza-se um catalisador ácido (CÉSAR et al., 2015).

Um catalisador que vem sendo usado na literatura por ser fortemente ácido e indicado para reações com elevado teor de ácidos graxos livres é a resina de troca iônica Amberlyst[®]15, fortemente ácida, com 5% de umidade, Sigma-Aldrich, preparada por uma técnica nova de polimerização que produz uma estrutura de troca iônica reticulada diferente dos géis homogêneos convencionais e tendo uma estrutura macroporosa rígida semelhante aos de adsorventes convencionais. É um catalisador extremamente ácido, utilizado na forma seca, pois segundo estudos de KUNIN et al. (1962) a resina consegue manter sua estabilidade física e química das propriedades originais. Como a área de superfície específica para as resinas convencionais é muito pequena (menos de $0,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), e Amberlyst[®] 15 tem uma área de superfície de $42,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, percebeu-se através de estudos que na resina convencional não há poros, mas na Amberlyst[®] 15 há uma estrutura porosa e é menos sensível à

natureza do solvente que à convencional, além de obter uma alta eficiência na esterificação (BENETI, 2015).

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Os materiais necessários para a condução dos experimentos foram óleo da polpa de macaúba, adquirido da Cooperativa Riachão, Montes Claros (MG); resina de troca iônica Amberlyst[®]15 fortemente ácida, com 5% de umidade, tamanho do poro de 600-850 μ m, referência 06423, Sigma-Aldrich; álcool metílico; reator contínuo; bomba peristáltica serie MPV-500 da marca Marte; mangueira de silicone; heptano; padrão interno heptadecanoato de metila; cromatógrafo gasoso situado na UTFPR de Campo Mourão.

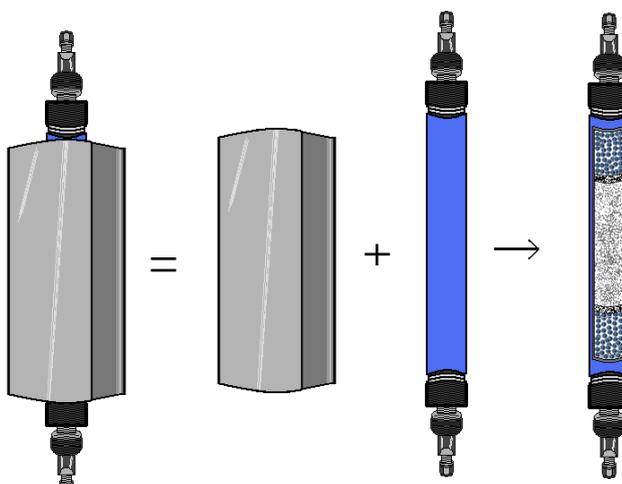
4.2. Desenvolvimento do aparato experimental

Para obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de macaúba, foi necessário o desenvolvimento de um reator contínuo de leito fixo em aço inox, que pode ser visto na Figura 5. O reator apresenta altura de 20 cm, 1,3 cm de diâmetro interno, volume interno livre de 26,55 cm³ e tubulação de 1/8", construído com base no reator utilizado nos ensaios realizados por Beneti et al. (2015). Na entrada do reator, uma zona de pré-aquecimento foi usada para pré-aquecer a mistura, fazendo com que a amostra entre no reator com uma temperatura superior a temperatura ambiente. Como a solução bombeada passa por uma tubulação em aço inox de 1/8", garante-se o pré-aquecimento da mistura. Um forno de aquecimento e os controladores acoplados ao reator asseguram que a temperatura seja ajustada de acordo com a necessidade dos experimentos. O reator construído permite montagem e desmontagem, facilitando o uso e a troca de catalisador. A cada realização de novos ensaios experimentais, o reator foi devidamente desmontado e lavado.

Figura 5. Vista geral do reator

O reator foi preenchido somente com catalisador, de modo que 10,5 g de catalisador preenche toda parte interna do reator. Peneiras em aço inox ficam compreendidas entre entrada e saída do reator, evitando assim que o catalisador saia em uma das regiões de delimitação migrando para a tubulação, conforme Figura 6.

Depois do enchimento do reator, o mesmo foi fechado e anexado ao restante do aparato experimental para dar início às reações.

Figura 6. Vista dentro do reator

Fonte: Beneti et al. (2015)

4.3. Validação do aparato experimental com ácido graxo livre de soja

Como o reator foi construído, portanto novo e nunca utilizado, houve a necessidade de realizar uma validação do mesmo para saber se ele estava de acordo com o encontrado na literatura e se seus dados estavam coerentes. O reator foi desenvolvido com base nos estudos realizados por Beneti et al., (2015), e a validação foi realizada com base nos resultados desse mesmo estudo, que utilizou um reator com as mesmas dimensões, porém com tubulação de 1/16" e não 1/8". No caso, as reações foram realizadas com metanol, 8 g de Amberlyst[®] 15, vazão de alimentação de 0,7 mL.min⁻¹, 105°C e razão molar de 1:5 de ácidos graxos livres e metanol, respectivamente. Além disso, fez-se comparação com os experimentos realizados por Son et al. (2011), em que também utilizou-se metanol em um reator contínuo com 5 cm de leito fixo, 5 g de catalisador Amberlyst[®] 15, 100°C, alimentação de metanol 0,143 mL.min⁻¹ e ácido oléico 0,15 mL.min⁻¹ e razão molar 1:7 de ácido oléico e metanol.

4.4. Análise dos ácidos graxos livres presentes no óleo de polpa de macaúba e no ácido graxo de soja para validação do equipamento

Para análise de conversão dos ácidos graxos em biodiesel, ao invés de realizar a cromatografia gasosa, que necessita de secagem para remover a água e a evaporação do álcool residual, faz-se a titulação com KOH, método cuja eficiência foi estudada e provada por pesquisadores, além do seu baixo custo (MAGHAMI et al., 2015; KNOTHE et al., 2005).

Primeiramente, determinou-se a acidez do meio reacional (acidez inicial) que foi utilizada para validação (ácidos graxos de óleo de soja + metanol), devido à sua alta quantidade de ácidos graxos livres. Então pesou-se uma alíquota de aproximadamente 0,2 g de amostra em um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 25 mL de uma solução 1:1 de etanol anidro (éter etílico homogeneizado) junto à 4 ou 5 gotas de indicador fenolftaleína 1% e titulou-se com KOH 0,01 M, para que pudesse verificar seu ponto de viragem. O índice de acidez é determinado pela Equação 1:

$$A = \frac{56,1 \times V_{\text{KOH}} \times M_{\text{KOH}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (1)$$

Onde:

- A: índice de acidez ($\text{mgKOH.g amostra}^{-1}$);
- 56,1: equivalente a massa molar do KOH (g.mol^{-1});
- V_{KOH} : volume de KOH gasto na titulação (mL);
- M_{KOH} : molaridade do KOH utilizado na titulação (mol.L^{-1});
- m_{amostra} : massa de amostra utilizada para titular (g).

Depois que a mistura reacional passou pelo reator contínuo e a amostra foi coletada, e submetida à determinação do índice de acidez final, o percentual de conversão de ácidos graxos foi determinado. O teor em ésteres e a conversão dos ácidos graxos estão correlacionados. O cálculo para esta conversão é mostrado na Equação 2:

$$x_{\text{AGL}} = \left(\frac{A_i - A_t}{A_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

- x_{AGL} : é a conversão de ácidos graxos livres (%);
- A_i : é o índice de acidez inicial;
- A_t : é o índice de acidez final.

4.5. Realização do planejamento

Primeiramente foram definidos os níveis para as reações. As reações foram conduzidas em temperaturas diferentes, correspondentes a 90°C, 100°C e 110°C. Foram usados três condições de vazão e razão molar, sendo elas 1, 3 e 5 mL.min^{-1} , e 1:5, 1:10 e 1:15, respectivamente.

A Tabela 3 apresenta as condições experimentais.

Tabela 3. Planejamento experimental para a reação de esterificação e transesterificação do óleo da polpa de macaúba.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Razão Molar	1:5	1:10	1:15
Vazão (mL.min ⁻¹)	1	3	5
Temperatura (°C)	90	100	110

Com os níveis definidos na Tabela 3, foi possível construir a matriz do planejamento completo utilizado nos experimentos, com valores reais e codificados entre parênteses que podem ser observados na Tabela 4. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, e as amostras coletadas de forma pontual após 15 e 30 minutos.

Tabela 4. Matriz do planejamento experimental completo, com variáveis reais e codificadas.

Exp.	Razão Molar (Óleo:Metanol)	Vazão (mL.min ⁻¹)	Temperatura(°C)
1	1:15 (+1)	5 (+1)	110 (+1)
2	1:5 (-1)	5 (+1)	110 (+1)
3	1:15 (+1)	1(-1)	110 (+1)
4	1:5 (-1)	1 (-1)	110 (+1)
5	1:15 (+1)	5 (+1)	90 (-1)
6	1:5 (-1)	5 (+1)	90 (-1)
7	1:15 (+1)	1 (-1)	90 (-1)
8	1:15 (-1)	1 (-1)	90 (-1)
9*	1:10 (0)	3 (0)	100 (0)

*Condição de ponto central realizado em triplicata, por experimentos independentes.

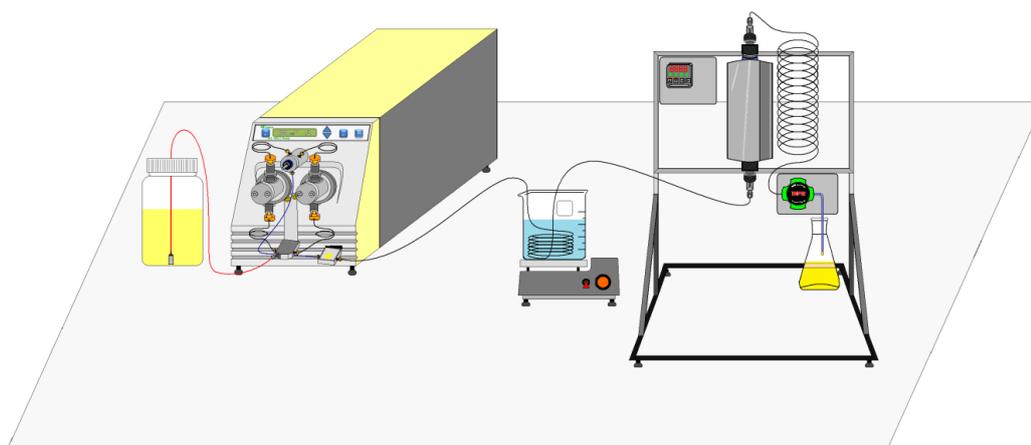
4.6. Produção de biodiesel de óleo de macaúba bruto

Para a condução das reações de transesterificação e esterificação com óleo de macaúba, foram pesados óleo de polpa bruto e metanol, mantendo a

proporção 1:5, 1:10 e 1:15 em balança analítica, com precisão de 0,001 g, que foram alimentadas no reator contínuo com auxílio de uma bomba peristáltica serie MPV-500 da marca Marte, que bombeava a solução de óleo de macaúba e metanol para dentro do reator, passando então por uma placa de aquecimento para pré-aquecer a mistura.

A mistura bombeada para o interior do reator atinge a temperatura desejada, calor este que foi fornecido pelo forno de aquecimento, que reveste o reator. Após passar pelo reator, a mistura deixa o reator a temperatura escolhida para o experimento, e antes de ser coletada, a mistura passa por uma zona de resfriamento que consiste em uma tubulação na forma de serpentina exposta a temperatura ambiente e só então realiza-se a coleta das amostras, conforme Figura 7. Durante o processo, ocorria a homogeneização total da mistura, não necessitando de agitação mecânica.

Figura 7. Diagrama esquemático do aparato experimental



Fonte: Beneti et al. (2015)

4.7. Quantificação de ésteres metílicos por cromatografia gasosa

Em 2001, a Normativa Européia EN 14103, do Comitê Europeu para Padronizações, autorizou o método para a quantificação cromatográfica de ésteres metílicos e etílicos.

Para realizar essa determinação do teor em ésteres nas reações de transesterificação e esterificação, as amostras foram previamente secas em estufa a 80°C. Uma alíquota de 250 mg foi pesada em balão volumétrico de 10

mL e seu volume foi completado com n-heptano (Sigma-Aldrich, 99% de pureza). Após isso, utilizou-se uma pipeta de 50 µL da mistura, onde foi transferida para um balão volumétrico de 1 mL e adicionada à ela 50 µL de uma solução de padrão interno heptadecanoato de metila (C17:0, Sigma/Aldrich, 99% de pureza) 5 g.L⁻¹ em n-heptano. O volume desta nova mistura também foi completado com n-heptano. Então um volume de 1 µL de cada uma foi injetada no cromatógrafo gasoso (CG/FID, Shimadzu, modelo GC 2010), conforme Figura 8, com injetor automático (Modelo AOC-20i) e detector por ionização em chama (FID). Utilizou-se a coluna capilar TR-FAME (60 m x 0,22 mm x 0,25 µm) nas condições cromatográficas descritas pela norma EN 14103 (2001), do Comitê Europeu para Padronizações. O modo de injeção foi o split, usando-se uma taxa de “split” de 1:50 com a temperatura inicial da coluna de 120°C, permanecendo por 1 minuto, seguido pelo aquecimento com taxa de 15°C.min⁻¹ até 180°C. Nesta temperatura, o sistema permaneceu por 2 minutos, e novamente aquecido a uma taxa de 5°C.min⁻¹ até 250°C, permanecendo nesta temperatura por mais 2 minutos. Esta condição cromatográfica possibilitou a determinação do teor de ésteres metílicos e, conseqüentemente, calcular o teor de ésteres presentes nas amostras da transesterificação e da esterificação.

Após efetuadas as análises em cromatografia gasosa e a leitura dos padrões dos componentes majoritários do biodiesel metílico de macaúba, procedeu-se com o cálculo do teor em ésteres (ésteres %) utilizando-se a Equação 3:

$$\text{Teor de ésteres metílicos(\%)} = \left[\frac{(\sum A) - AP_i}{AP_i} \times \frac{C_{pi}}{C_{amostra}} \right] \times 100 \quad (3)$$

Onde:

- Teor ésteres metílicos: denota o teor em massa de ésteres metílicos ou etílicos da amostra;
- (ΣA): somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres e do padrão interno;
- AP_i: área do padrão interno (Heptadecanoato de metila);
- CP_i: concentração do padrão interno na amostra injetada (mg.L⁻¹);

- C_{amostra} : concentração da amostra injetada (mg.L^{-1}).

Figura 8. Vista geral do cromatógrafo gasoso.

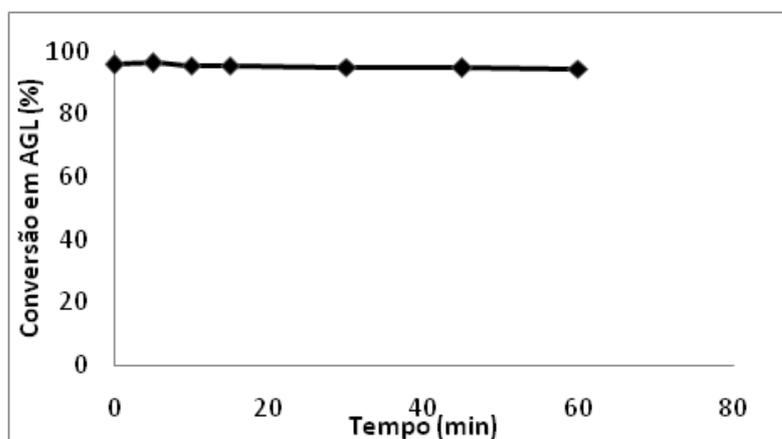


5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo de macaúba bruto proveniente da polpa, apresentou uma acidez inicial média de 88,9 mg de KOH por grama de amostra, e satisfatória conversão em ácidos graxos livres.

Na Figura 9 estão apresentados os resultados encontrados para a conversão em ácidos graxos, usados para a validação do aparato experimental.

Figura 9. Conversão em ácidos graxos livres para validação do equipamento.



Como ilustrado na Figura 9, a maior conversão de ácido graxo livre encontrado foi de 96,2% logo nos primeiros 5 minutos, a conversão ficou levemente abaixo dos valores encontrados na literatura (Beneti et al., 2015). Tal fato deve estar relacionado à diferença no tamanho da tubulação utilizada, já que no reator original foi de 1/16" e no presente estudo de 1/8".

Embora a conversão obtida apresentou-se entre 2 e 5% abaixo dos valores esperados, e como até 5% de erro é aceitável, resolveu-se validar o reator com essa nova configuração, iniciando-se os testes com óleo de polpa de macaúba bruto.

De acordo com o planejamento descrito na Tabela 4, foram obtidos os % teores em Ésteres, conforme Tabela 5.

Tabela 5. Resultados do % Teor em Ésteres do planejamento.

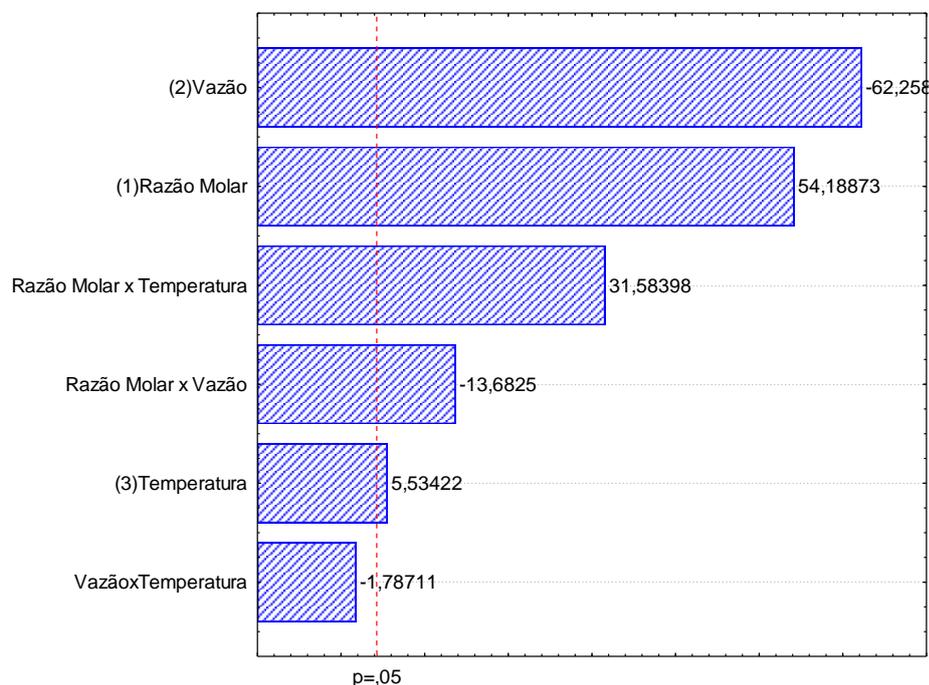
Exp.	Razão Molar	Vazão (ml.min ⁻¹)	Temperatura (°C)	% Teor em Ésteres
1	1:15 (+1)	5 (+1)	110 (+1)	20,44
2	1:5 (-1)	5 (+1)	110 (+1)	0,00
3	1:15 (+1)	1 (-1)	110 (+1)	43,31
4	1:5 (-1)	1 (-1)	110 (+1)	14,16
5	1:15 (+1)	5 (+1)	90 (-1)	10,63
6	1:5 (-1)	5 (+1)	90 (-1)	7,65
7	1:15 (+1)	1 (-1)	90 (-1)	31,66
8	1:15 (-1)	1 (-1)	90 (-1)	21,57
9*	1:10 (0)	3 (0)	100 (0)	12,08
10*	1:15 (+1)	5 (+1)	110 (+1)	12,85
11*	1:5 (-1)	5 (+1)	110 (+1)	12,70

* Condição de ponto central realizada em triplicata.

Através da Tabela 5, é possível observar que o maior teor em ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo da polpa da macaúba, obtido para o planejamento, foi pelo experimento de número 3, com conversão de 43,31%. Este experimento foi conduzido na maior temperatura do planejamento (110°C), nas condições dos níveis de 1:15 razão molar e vazão de 1 mL.min⁻¹. Em contrapartida, o experimento de número 2 não obteve conversão em ácidos graxos.

Com os dados do planejamento, os resultados foram tratados em programa estatístico (Statistica[®]7.0), e um gráfico de efeitos foi construído para melhor ilustrar os efeitos das variáveis do planejamento que pode ser observado na Figura 10. A variável de resposta foi obtida do teor em ésteres do óleo de macaúba após 15 minutos de tempo de residência, em duplicata. Com o tratamento dos dados foi possível obter o gráfico de Pareto na Figura 10, que apresenta as variáveis que influenciaram no teor em ésteres metílicos do óleo de macaúba a 95% de confiança.

Figura 10. Gráfico de Pareto para teor em ésteres do óleo de polpa de macaúba com os efeitos das variáveis 95% de confiança.



Através da Figura 10 que apresenta o efeito das variáveis do processo, nota-se que para o teor em ésteres do óleo de macaúba, a temperatura apresentou efeito positivo significativo com 95% de confiança, indicando que quanto maior a temperatura utilizada para conversão, maior será o rendimento. A razão molar também apresenta um efeito positivo, proporcionando maior conversão. A interação razão molar e temperatura também apresentou efeito positivo, enquanto a interação das variáveis vazão e temperatura não apresentou um efeito significativo.

Com a investigação das variáveis, foi possível excluir a interação vazão e temperatura, que não apresentou efeito significativo com 95% de confiança. Então, para validação do modelo, foi realizada a análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança. A Tabela 6 apresenta os resultados para a ANOVA. Na análise de variância, se $F_{\text{calculado}}$ para regressão for maior que o F_{tabelado} , é possível validar um modelo codificado para o planejamento, sendo o modelo codificado válido com 95% de confiança. Com a análise estatística dos dados, foi possível validar um modelo com 95% de confiança.

Tabela 6. Resultados para a análise estatística de variância com 95% de confiança para o teor em ésteres metílicos do óleo de polpa de macaúba.

	SQ	GL	QM	F_{calculado}	F_{tabelado}
Regressão	1341,74	5	268,35	16,12	5,05
Resíduos	83,22	5	16,64		
Falta de ajuste	82,89	3			
Erro Puro	0,33	2			
Total	1424,96	10			

R²=0,9416

Onde: SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; QM: Quadrados Médios.

A partir dos dados obtidos dos coeficientes de regressão significativos, foi possível obter um modelo linear codificado para a conversão de ácido graxo em ésteres metílicos com as variáveis que influenciaram significativamente a produção do biocombustível em reator contínuo, com controle de temperatura e vazão. A Equação 4, apresenta o modelo linear codificado válido para a conversão dos ácidos graxos.

$$Teoremésteres\% = 17,00 + 7,83 \times RM - 9,00 \times V + 0,80 \times T - 1,98 \times RM \times V + 4,56 \times RM \times T \quad (4)$$

Onde:

- RM: Razão molar (óleo:metanol);
- V: Vazão;
- T: Temperatura.

Após a validação do modelo, construíram-se as superfícies de resposta e curvas de contorno para as variáveis dependentes (temperatura, vazão e razão molar), com a variável resposta (conversão de AGL). As superfícies de resposta e curvas de contorno foram construídas interagindo as variáveis (duas a duas) pelos valores codificados, proporcionando uma melhor visualização das regiões de maior conversão dos AGL e indicando para a região em que os experimentos apresentam as melhores conversões.

A Figura 11 apresenta curvas de contorno para interação da vazão e da razão molar na conversão dos ácidos graxos livres, e a Figura 12 apresenta a respectiva superfície de resposta. Com isso, foi possível visualizar que o aumento da razão molar causa um efeito diretamente proporcional para o teor em ésteres metílicos de óleo de polpa de macaúba, pois com o aumento da razão molar aumenta-se a disponibilidade de metanol para o óleo, fazendo com que ocorram mais conversões. Já a vazão comporta-se de modo inverso, quando há diminuição da vazão aumenta o teor em ésteres metílicos, sendo inversamente proporcional. De fato, com a diminuição da vazão, o tempo que a mistura óleo:metanol passa no catalisador é maior, aumentando o tempo de contato e fazendo com que ocorram mais conversões.

Figura 11. Curvas de contorno para interação da vazão e da razão molar na conversão dos ácidos graxos livres.

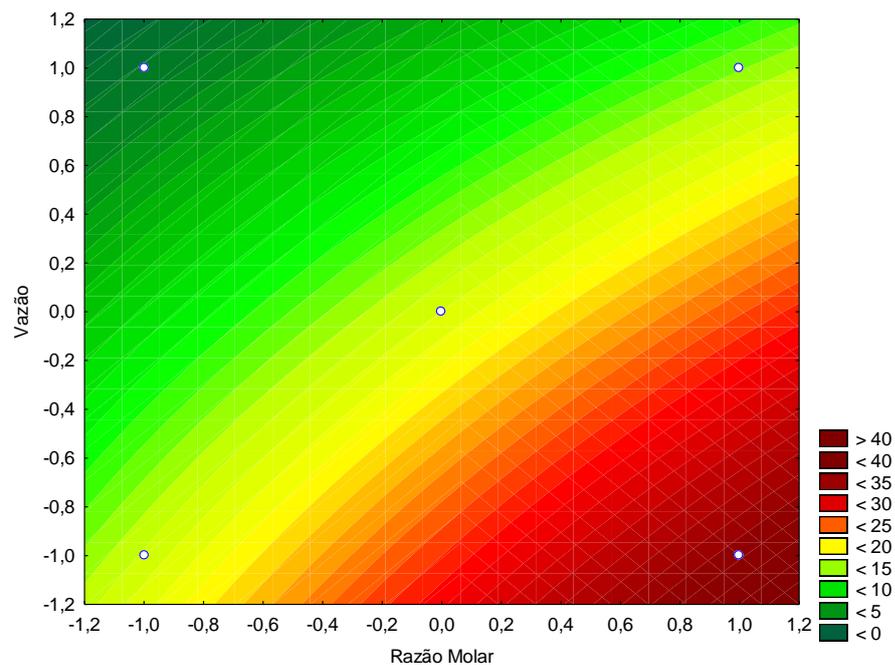
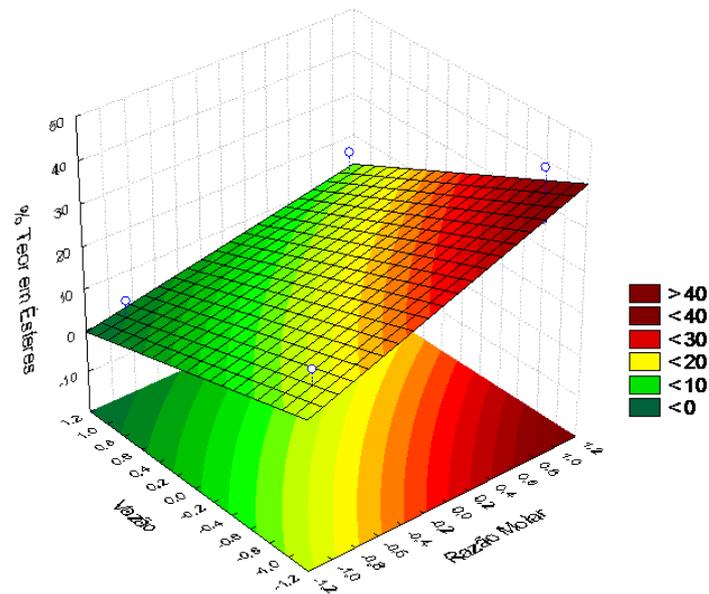


Figura 12. Superfície de resposta para os mesmos parâmetros vazão *Versus* razão molar.



A Figura 13 apresenta curvas de contorno para interação da razão molar e temperatura no teor em ésteres metílicos do óleo de macaúba e a Figura 14 apresenta a respectiva superfície de resposta. Foi possível visualizar que o aumento da temperatura aumenta o teor em ésteres metílicos, pois uma temperatura mais elevada faz com que o catalisador seja mais efetivo. Como visto nas Figura 11 e Figura 12, o teor em ésteres metílicos é melhor com o aumento da razão molar.

Figura 13. . Curvas de contorno para interação da razão molar e da temperatura na conversão dos ácidos graxos livres.

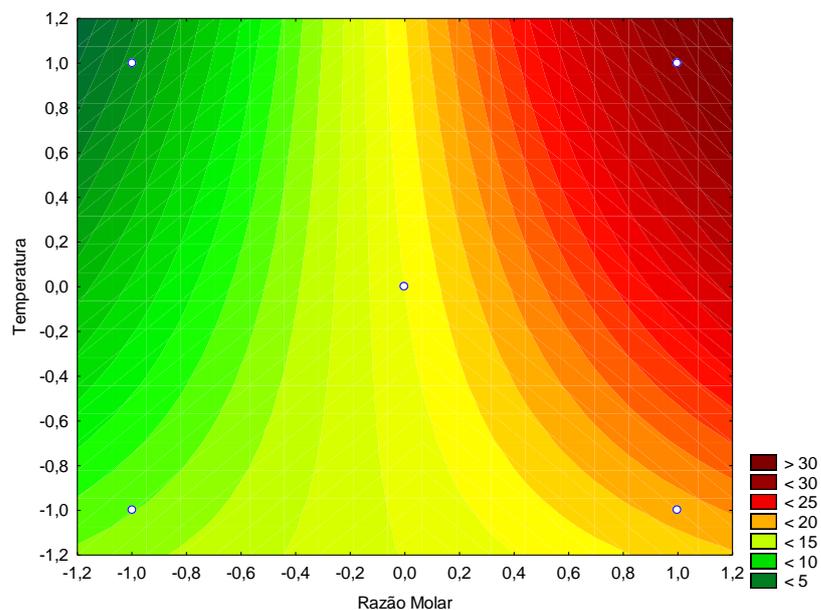
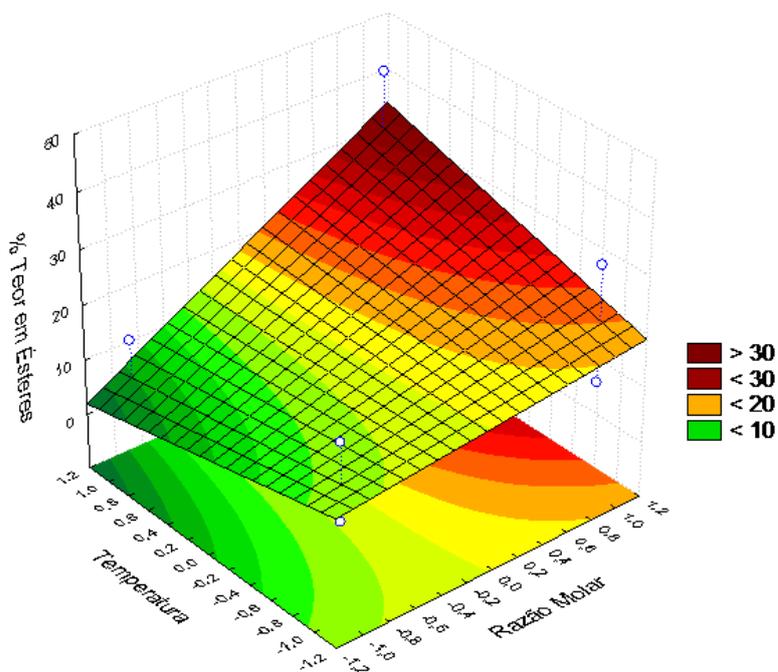


Figura 14. Superfície de resposta para os mesmos parâmetros temperatura *Versus* razão molar.



A Figura 15 apresenta curvas de contorno para a interação da temperatura e da vazão e a Figura 16 apresenta a respectiva superfície de resposta. Como já visto anteriormente, a diminuição da vazão, o teor de

ésteres metílicos obtidos é maior. A vazão associada a temperatura sugere que quanto menor vazão, melhor são os teores em ésteres metílicos obtidos. Já a temperatura mostra que em toda a variação utilizada (entre 90 e 110°C), quando com a vazão mínima do planejamento, os resultados foram satisfatórios para o teor em ésteres.

Figura 15. Curvas de contorno para interação da temperatura e da vazão na conversão dos ácidos graxos livres.

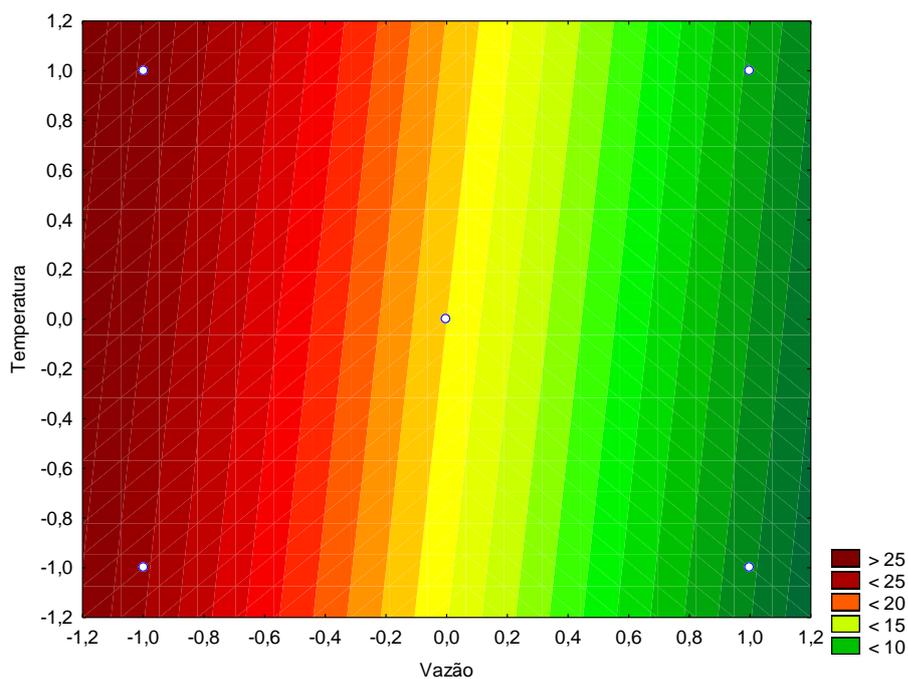
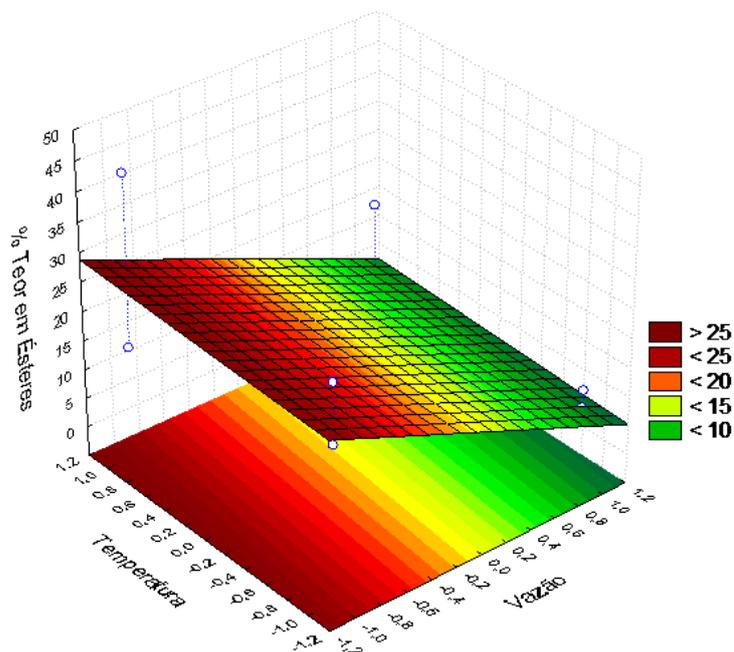
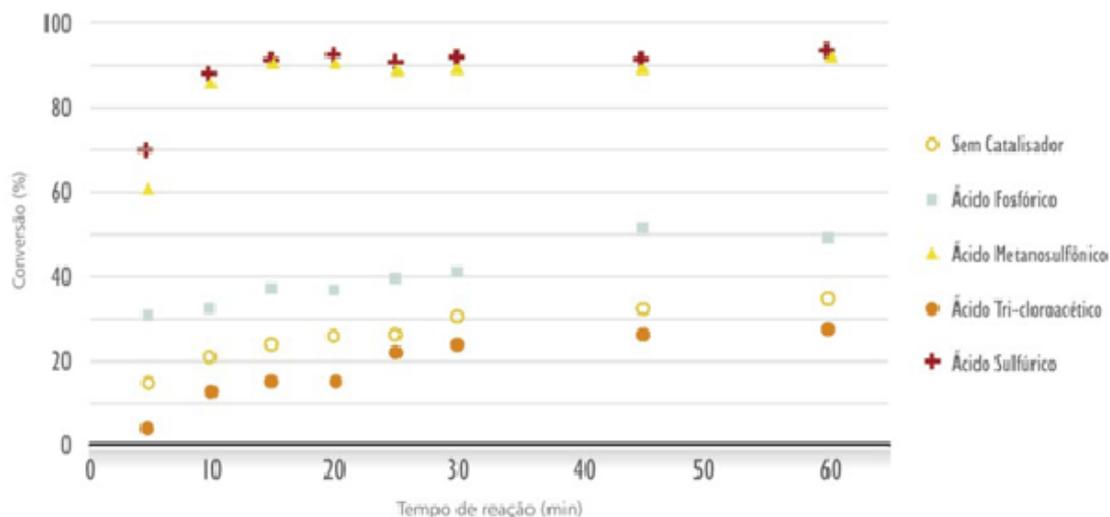


Figura 16. Superfície de resposta para os mesmos parâmetros temperatura *Versus* vazão.



Segundo Aranda et al. (2008), na Figura 17 aparecem gráficos relativos à produção de biodiesel por esterificação em condições homogêneas usando os catalisadores ácidos sulfúrico, metanosulfônico, fosfórico e tricloroacético e sem catalisador com ácidos graxos de soja. O teste em branco (sem catalisador) deve ser realizado, uma vez que os próprios ácidos graxos autocatalisam a reação, levando à formação de ésteres, mas com baixos rendimentos. Os testes mostrados no gráfico da Figura 17, realizados com metanol anidro, a 130°C, e na razão molar álcool:ácido graxo de 3:1, mostram que as melhores conversões obtidas, tanto para as reações com etanol anidro quanto para as reações com metanol anidro, foram com os catalisadores ácido sulfúrico e ácido metanosulfônico. Uma explicação para os rendimentos de esses dois ácidos serem maiores é o fato de ambos serem praticamente anidros. Os ácidos fosfórico e tricloroacético, pelo contrário, não o são. O ácido fosfórico, por exemplo, apresenta cerca de 15% em peso de água. A água diminui consideravelmente o rendimento da esterificação, uma vez que essa reação ocorre em equilíbrio e a água irá deslocar este equilíbrio no sentido contrário à produção de biodiesel.

Figura 17. Testes de esterificação em condições homogêneas utilizando os ácidos sulfúrico, fosfórico, tricloroacético e metanosulfônico



Estes resultados da Figura 17 são bastante satisfatórios, tendo maiores conversões dos AGL. Só que o óleo utilizado não é da polpa da macaúba, e sim óleo de soja. Então, para estudos futuros seria interessante utilizar o óleo da polpa de macaúba e mudar o catalisador, colocando os mesmos do estudo de Aranda et al. (2008).

Outro estudo realizado por Colonelli e Silva (2014), também foi usado óleo da polpa de macaúba, mas como álcool utilizou-se o etanol e como catalisadores a argila KSF e a resina Amberlyst[®] 15. Os resultados estão demonstrados na Tabela 7:

Tabela 7. Condições experimentais e resultados para a esterificação dos AGLs do óleo de macaúba.

Temperatura (°C)	Razão Molar (etanol:AGL)	Catalisador (%)	Conversões (%)	
			Argila	Resina
60	4:1	2	3,65	12,65
60	4:1	10	1,66	21,64
60	8:1	2	0,59	10,77
60	8:1	10	0,79	18,06
80	4:1	2	6,92	9,86
80	4:1	10	2,91	44,17
80	8:1	2	5,81	7,24
80	8:1	10	2,67	38,70
70	6:1	6	2,15	20,96
70	6:1	6	2,03	21,55
70	6:1	6	2,65	20,46

Por meio destes resultados pode-se observar a obtenção de baixos valores de conversão para a argila KSF quando comparada com a resina Amberlyst[®] 15. Os resultados deste estudo com o presente trabalho são parecidos, visto que foram utilizados o mesmo catalisador, mas com valores das variáveis diferentes.

Segundo Lôbo et al. (2009), o teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214 e na RANP 07/08, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5% a ser determinada através do método cromatográfico EN ISO 14103. A massa do éster é obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico heptadecanoato de metila, utilizado como referência. O teor do éster é calculado através da razão entre essas áreas.

Como a maior conversão em ésteres deste presente trabalho foi de 43,31% de conversão de AGL, então ele não seria aceito como um bom biodiesel.

6. CONCLUSÃO

O trabalho realizado utilizou diferentes variáveis operacionais para a avaliação do teor em ésteres metílicos do óleo da polpa de macaúba bruto em reator contínuo para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel). As variáveis testadas foram temperatura, razão molar e vazão. O efeito da temperatura segue um comportamento endotérmico que já era esperado, pois de acordo com Levenspiel (2007), e com qualquer literatura tradicional sobre reatores químicos, o aumento temperatura apresenta-se como favorável ao aumento da conversão de uma reação uma vez que a constante da reação, e sua velocidade, por conseguinte, aumenta com o acréscimo da temperatura. Foi possível observar que, com uma maior razão molar obteve um maior teor em ésteres metílicos. Já em relação a vazão, os resultados obtidos sugeriram que a menor vazão entre ácido graxo e metanol leva a uma maior taxa de reação, devido ao maior tempo de contato com o catalisador.

Analisando as variáveis do processo notou-se que para o teor em ésteres metílicos do óleo da polpa de macaúba, a temperatura apresentou efeito positivo significativo com 95% de confiança, indicando que quanto maior a temperatura utilizada maior o teor em ésteres. A razão molar também apresentou um efeito positivo, que apresenta um rendimento maior quando a razão molar é maior, sendo assim, quando a razão molar for maior, maior será o teor e ésteres. A interação entre razão molar e temperatura também apresentou um efeito positivo.

Com os resultados das análises foi possível observar que o experimento com as seguintes variáveis (razão molar 1:15, vazão de alimentação $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e 110°C) foi o que obteve a melhor conversão de 43,31% no teor em ésteres metílicos, mas ainda assim não seria aceito como um bom biodiesel, segundo a literatura.

Uma sugestão para trabalhos futuros seria aumentar ainda mais a razão molar, diminuir a vazão e aumentar a temperatura, fazendo com que tenha maior proporção de metanol para o óleo e mais contato da mistura com o catalisador. Porém, a temperatura não deve ultrapassar 125°C , pois degrada o catalisador.

7. REFERÊNCIAS

ABREU, A. G.; PRIOLLI, R. H. G.; AZEVEDOFILHO, J. A.; NUCCI, S. M.; ZUCCHI, M. I.; COELHO, R. M.; COLOMBO, C. A. The genetic structure and mating system of *Acrocomia aculeata*. **Genetic and Molecular Biology**, v. 35, n. 1, p. 116-121, 2012.

AMARAL, P. F. **Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba (*Acrocomia aculeata*)**. Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp - Campus de Botucatu - Tese (Mestrado), 2007.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. **Catalysis Letters**, v. 122, p. 20-25, 2008.

BENETI, S. C.; KUNITA, M. H.; OLIVEIRA, J. V.; CARDOZO FILHO, L. **Esterificação dos ácidos graxos de soja em reator batelada e contínuo**. Novas Edições Acadêmicas. Berlin – Alemanha. ISBN: 978-3-639-74204-6, 2015.

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

CANAKCI, M. **The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks**. Bio resource Technology, v. 98, n, 1, p. 183-190, 2007.

CÉSAR, A. S.; ALMEIDA, F. A.; SOUZA, R. P.; SILVA, G. C.; ATABANI, A. E. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**.v. 49, p. 1213-1220, 2015.

CHAI, M.; TUI, Q.; LUO, M.; YANG, Y. J. **Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry**. Fuel Process Technol 2014.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. **Proximate composition of guariroba (*Syagrusoleracea*), jeriva (*Syagrusromanzoffiana*) and macauba (*Acrocomia aculeata*) palm fruits**. Food Research International. v. 44, p. 2139-2142, 2011.

COLONELLI, T. A. S. & SILVA, C. **Esterificação heterogênea dos ácidos graxos livres do óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) em Etanol**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 35, p. 25-38, 2014.

DEMIRBAS, A. **Studies On cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions**. Bio resource Technology, Vol. 99(5), pp. 1125-1130, 2008.

EMBRAPA AGROENERGIA. **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel**. Documentos 07 ISSN 2177-4439, 2011.

FARIA, A. L. **Hidrólise do óleo da amêndoa da macaúba com lipase extracelular de *Colletotrichy mgloesporioides* produzidas por fermentação em substrato líquido**. 145p, Tese (Mestrado). - Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

GUNSTONE, F. D.; HAMILTON, R. J. **Oleo chemical Manufacture and Applications (Sheffield Chemistry and Technology of Oils and Fats)**; Blackwell: London, 2001.

HUANG R.; CHENG J.; QIU Y.; LI T.; ZHOU J.; CEN K. **Using renewable ethanol and isopropanol for lipid trasesterification in wet microalgae cells to produce biodiesel with low crystallization temperature**. Energy Convers Manage; 105:791-7, 2015.

Jornal da UNICAMP. Disponível: <<http://www.unicamp.br/unicamp/ju>> acesso: Outubro de 2017.

KANSEDO, J.; LEE, K. T. **Non- catalytic hydrolysis of sea mango (*Cerberaodollam*) oil and various non- edible oils to improve their solubility in alcohol for biodiesel production.** Chemical Engineering Journal. v. 237, p. 1-7, 2014.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KHRAHL, J. **The Biodiesel Handbook.** AOCS Press, Champaign, Illinois, 2005.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas.** São Paulo: Edgard Blücher, 563 p, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L.; CRUZ., R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Campus Universitário de Ondina, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA, Brasil, 2009.

LORENZI, G. M. A. C. ***Acrocomia aculeate* - Arecaceae: bases para o extrativismo sustentável.** Curitiba: Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Setor de Ciências Agrárias da UFPR.166p. (Tese, Doutorado em Ciências, 2006.

MAGHAMI, M.; SADRAMELI, S. M.; GHODABIAN, B. **Production of Biodiesel from Fishmeal Plant Waste Oil using Ultrasonic and Conventional Methods.** Applied Thermal Engineering.v.75, p. 575-579, 2015.

MARIANO, R. G. B.; SILVA, C. M.; COURI, S.; NOGUEIRA, R. I.; FREITAS, S. P. **Partition of free fatty acids in de acidification of Macaúba pulp oil by liquid-liquid extraction using ethanol/water as solvent.** Defect and Diffusion Forum.n.312-315, p. 554-559, 2011.

MEHER, E. L.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review.** Renew able and Sustainable Energy Reviews. v. 10, p. 248-268, 2006.

MF RURAL. Disponível em: <<http://www.mfrural.com.br>> acesso. Outubro de 2017.

PIRES, T. P.; SOUZA, E. S.; KUKI, K. N.; MOTOIKE, S. Y. **Eco physiological traits of the macaw palm: A contribution towards the domestication of a novel oil crop**. *Industrial Crops and Products*. v. 44, p. 200-210, 2013.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. **Biodiesel production from high FFA rubber seed oil**. *Fuel*, v. 84, p. 335-340, 2005.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. *Rev. Virtual Quim.* v. 3, no. 5, p. 385-405, 2011.

SILVEIRA, D. S. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) via esterificação seguida de transesterificação metílica com catalisador básico**. Programa de Pós-graduação Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Tese (mestrado) 142p, 2014.

SOLOMONS G. e FRYHLE, C. **Química orgânica**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SON, S. M.; KIMURA, H.; KUSAKABE, K. **Esterification of oleic acid in a three-phase, fixed-bed reactor packed with a cation exchange resin catalyst**. *Bio resource Technology*, 102, 2130–2132, 2011.

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

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemical: some applications of catalysis in oleo chemistry**. *Química Nova*, São Paulo,

v, 30, n. 3. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: Outubro de 2017.

VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. **A review on FAME production processes** Fuel Process Technol. v, 89(1),p. 1-9, 2010.

YAN J. G.; LIDÉN D.; CHIARAMONTI M.; DAROCH S.; GENG G. WANG. **Recent advances in liquid bio fuel production from algal feeds tocks.** Appl, Energy, 2013.

YIN, W.; L.P.; XIGUANG, L.; SHAOHUA, Z. **Biodiesel production from the esterification of fatty acid over organophosphonicacid.**Journal of Industrial and Engineering Chemistry. v. 21, p. 893-899, 2015.

ZABETI, M.; WAN- DAUD WMA.; AROUA MK. **Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review.** Fuel Process Technol; 90 770-7, 2014.