

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

CAROLINE ORASMO DO NASCIMENTO

HIDRÓLISE DO ÓLEO DE MACAÚBA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Campo Mourão, 2017

CAROLINE ORASMO DO NASCIMENTO

HIDRÓLISE DO ÓLEO DE MACAÚBA

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. Stéphanie Caroline Beneti

CAMPO MOURÃO, Junho de 2017.



TERMO DE APROVAÇÃO

HIDRÓLISE DE ÓLEO MACAÚBA
POR
CAROLINE ORASMO DO NASCIMENTO

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado em 22 de JUNHO de 2017 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 Stéphani Caroline Beneti
Orientador

Prof.^o Dr.^o Bogdan Demczuk Júnior
Membro da banca

Prof.^a Dr.^a Eliane Sloboda Rigobello
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.

Dedico este trabalho aos meus amados pais Vera Lucia Orasmo do Nascimento e Alcides Pinheiro do Nascimento, que sempre me deram força, apoio e todo suporte para que eu chegasse aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser minha força em todos esses anos de graduação, agradeço por mais essa graça em minha vida.

Agradeço aos meus amados pais, que fizeram do meu sonho o deles, eles sonharam, lutaram, vibraram em cada momento meu ao longo nesta jornada, obrigada por todo apoio financeiro e emocional, essa vitória é de vocês.

Agradeço ao meu namorado Victor Hugo Tonon que esteve presente desde o meu primeiro semestre, com seu incentivo nos momentos difíceis, e por fazer de cada vitória minha a sua, sem carinho eu não teria chegado aqui.

Agradeço a toda minha família, pelo amor, carinho e pelas orações recebidas. Em especial as duas mulheres que eu devo tanto, por todo carinho e amor recebido desde sempre, minha Madrinha Erenice Nascimento Siqueira (*IN MEMORIA*) e minha Vó do coração Maria José Orasmo Millani.

A minha querida orientadora Professora Dr^a. Stéphanie Caroline Beneti, por sempre estar muito presente, pela atenção, carinho e por confiar que fosse capaz de concluir este trabalho.

A Prof. Dra. Eliane e ao Prof. Dr. Bogdan, por aceitarem fazer parte da banca orientadora, pelas sugestões e correções feitas.

Aos meus amigos/irmãos que fiz ao longo da graduação: Maria Elisa P. Preveiro, Larissa Venturini, Gabriela Renizs, Giovani Schuroff, Taísa Negami, Tamires Barlati, Amanda Garcia e Julia Mimura.

Agradeço ao meu irmão de coração, Matheus Hernandez, pela amizade sincera, companheirismo nas horas difíceis e nos momentos de descontração, sou muito grata por sua amizade.

Em especial as minhas irmãs do coração Ericka Razera e Cheyenne Carla Bósio por serem essas pessoas incríveis e estarem sempre ao meu lado, em todos os momentos de minha vida.

Por fim, os meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para que a conclusão dessa etapa fosse possível.

RESUMO

NASCIMENTO, C. O. **Hidrólise do óleo de macaúba**. 2017.33f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2017.

Com grande aumento do consumo de petróleo no mundo e por se tratar de uma energia limitada e poluente buscam novas fontes de energia limpa e renovável. O biodiesel pode ser obtido através do óleo de soja, ou outras fontes alternativas que não competem com o consumo humano. Uma opção é a utilização do óleo de macaúba, por se tratar de um óleo com grande quantidade de ácidos graxos. O presente trabalho buscou realizar a reação de hidrólise do óleo bruto de polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*), reação que antecede a reação de esterificação para a síntese de biodiesel. A reação ocorreu com auxílio de catalisador heterogêneo argila KSF e homogêneo como ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido clorídrico. A hidrólise do óleo bruto proveniente da polpa de macaúba foi realizada em reator batelada encamisado a pressão ambiente. Verificou-se que submetendo o óleo da polpa de macaúba a pH 1,0 com ácido sulfúrico, numa razão molar de 1:50, após 240 minutos de reação, foi obtido o melhor resultado, atingindo uma acidez próxima a 158 mg de KOH g⁻¹ de amostra, comparada a acidez inicial média de 90 mg de KOH g⁻¹ é visível o aumento considerável da acidez.

Palavras-chave: Óleo de Macaúba; Catalisadores, Hidrólise, Biodiesel.

ABSTRACT

NASCIMENTO, C, O **Hydrolysis of macaúba oil**. 2017. 33p. Course Completion Work - Academic Department of Foods, Federal Technological University of Paraná. Campo Mourão, 2017.

With a great increase in the consumption of oil in the world and because it is a limited and polluting energy, we are looking for new sources of clean and renewable energy. Biodiesel can be obtained from residual soybean oil, or other alternative sources that do not compete with human consumption. An alternative is the use of macaúba oil, because its large amount of fatty acids. The present work aimed to perform the hydrolysis reaction of macaúba pulp oil (*Acrocomia aculeata*), the reaction that precedes the esterification reaction for biodiesel synthesis. The reaction was carried out with the aid of a heterogeneous KSF clay catalyst and homogeneous as sulfuric acid, nitric acid and hydrochloric acid. The hydrolysis of the macaúba pulp oil was performed in batch reactor jacketed at ambient pressure. It was found that by subjecting the oil of the macaúba pulp to pH 1.0 with sulfuric acid at a molar ratio of 1:50 after 240 minutes of reaction the best result was obtained reaching an acidity of about 158 mg KOH g⁻¹ of sample, compared to the average initial acidity of 90 mg of KOH g⁻¹, the considerable increase of the acidity is visible.

Keywords: Macaúba oil; Clay KSF, Hidrolise, Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>) Fonte: MF Rural.....	4
Figura 2. Fruto da macaúba. Fonte: Jornal da UNICAMP.....	5
Figura 3. Reação de hidrólise de um triglicerídeo. Fonte: ALENEZI et al.(2009).	9
Figura 4. Acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação. Utilizando 1:30 óleo/água destilada, 5% de catalisador argila KSF, água com pH 7,0, durante 120 min, sem secar amostra.....	18
Figura 5. Acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação, na condição experimental de 1:30 óleo/água, 5% de catalisador argila KSF, sem acidificar a água, durante 120 min, secando a amostra por 30 min.	19
Figura 6. O reator contém água sem ser acidificada, com argila KSF e óleo de macaúba. .	20
Figura 7. Acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação. 1:50 óleo/água, acidificando água com respectivos ácidos citados com pH 1, durante 240 min, secando a amostra por 30 min.	21
Figura 8. Na imagem em reator batelada (a) reação com água acidificada com ácido sulfúrico pH 1 e a (b) amostra ao atingir seu ponto de viragem na titulação com KOH.....	21
Figura 9. Na imagem em reator batelada (a) reação com água acidificada com ácido nítrico pH 1 e a (b) a amostra ao atingir seu ponto de viragem na titulação com KOH.	22
Figura 10. Medida da acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação, na condição experimental de 1:75 óleo/água, acidificando água com respectivos ácido clorídrico e ácido sulfúrico a pH 1,0, durante 240 min, secando as amostras por 30 min.....	22
Figura 11. Medida da acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação, na condição experimental 1:75 óleo/água, acidificando a pH 1 com ácido clorídrico e ácido sulfúrico, durante 240 min, submetendo a amostra acidificada com ácido clorídrico a estufa por 24h.	23
Figura 12. Medida da acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação, na condição experimental 1:50 óleo/água, acidificando a pH 1, com ácido clorídrico e ácido sulfúrico e argila KSF sem a água acidificada, durante 240 min, secando as amostras por 30 min.....	24
Figura 13 Medida da acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação, na condição experimental de 1:50 óleo/água, acidificando a pH 1 com ácido clorídrico e ácido sulfúrico e argila KSF sem a água está acidificada, durante 240 min, com amostra seca em estufa por 24h.....	25
Figura 14.Acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação, na condição experimental de 1:50 óleo/água, acidificando a pH 1 ácido sulfúrico com óleo de macaúba da polpa, e ácido sulfúrico com óleo de macaúba da amêndoa, por 240 min, amostra submetida por 30 min, em estufa.	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características físico-químicas do óleo de macaúba	6
Tabela 2. Comparação do óleo de macaúba: casca, polpa, amêndoa.....	7
Tabela 3. Experimentos realizados na reação de hidrólise.....	15

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. Hidrólise	8
3.3. Ácidos Graxos	10
3.4. Catalisador	11
4. METODOLOGIA	13
4.1. Material	13
4.2. Produção de ácidos graxos a partir da hidrólise de triglicerídeo	13
4.3. Condições experimentais	14
4.4. Análise dos ácidos graxos da reação e hidrólise a partir de óleo de macaúba polpa e amêndoa, em reator batelada	15
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	17
6. CONCLUSÃO	27
7. REFERÊNCIAS	28

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). O petróleo é uma fonte de energia limitada e poluente. Uma alternativa para solucionar esse problema seria a utilização de uma fonte de energia como o biodiesel, que vem ganhando espaço pelo fato de ser renovável, além de se tratar, de uma energia limpa (ZABETI, 2009).

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). Estudos em relação aos óleos vegetais comestíveis, como óleo de soja, óleo de girassol, óleo de palma e também óleos não comestíveis, como óleo de pinhão manso e óleo de semente de algodão vem ganhando muita importância nos últimos tempos para a produção de biocombustível (SHELLY et al., 2003). Devido à diversidade do ecossistema, no Brasil há muitas opções de óleo vegetais para a produção de biodiesel, destacando-se o óleo de macaúba por seu elevado potencial de produção e o alto teor de ácidos graxos (CARAMORI et al., 2008).

O óleo de soja na última década vem sendo a oleaginosa mais empregada para a produção do biodiesel, por ser único óleo que está disponível em quantidade suficiente para fornecer um mercado nacional deste biocombustível (CANAKCI, 2007). Uma das alternativas para baratear a produção, não competir com a alimentação humana e possibilidade de utilização de um óleo bruto que tenha elevada capacidade de produção, uma das alternativas é a utilização do óleo de macaúba, oriundo do fruto macaúba (*Acrocomia aculeata*) apresenta as melhores condições de cultivo no cerrado que se destaca na produção do fruto. O óleo conta com grande potencial para a produção sustentável de biodiesel (ABREU et al., 2011), porém a óleo bruto apresenta elevada quantidade de ácidos graxos livres que dificulta o processo de obtenção de biocombustível pelas rotas convencionais uma

alternativa para utilização destes óleos brutos com alto teor de ácidos graxos, seria realizar a hidrólise total do óleo, obtendo ácidos graxos livres e glicerol.

A obtenção de ácidos graxos livres e glicerol provém de uma reação de hidrólise (ANALEZI et al., 2009), quando óleos vegetais são submetidos à alta temperatura na presença de água, onde a quantidade de ácidos graxos livres e glicerol, presentes na estrutura dos triglicerídeos se disponibilizam no meio, esse fato ocorre, porque em altas temperaturas ocorre uma reação de transferência de massa, que interage com o triglicerídeo presente mais a água, quebrando as ligações dos ácidos graxos com o glicerol (CAMPANELLI et al., 2009). A obtenção de ácidos livres pode ser uma alternativa viável e que antecede a reação de esterificação, já que os óleos brutos não comestíveis apresentam uma grande quantidade de ácidos graxos, inviabilizando a reação de transesterificação direta com catalisadores alcalinos, rota esta que é mais comum. Reduzindo o rendimento da reação obtendo sabões ao invés do produto desejado (biodiesel).

Com a finalidade de acelerar a reação de hidrólise, um catalisador pode ser utilizado, podendo assim ser homogêneo ou heterogêneo (YIN et al., 2015).

Por apresentar alta concentração de ácidos graxos livres e ser um óleo não comestível não competindo com a indústria alimentícia. O presente trabalho pretendeu avaliar e comparar em que condições a reação de hidrólise em reator batelada, a pressão ambiente, entre óleo proveniente da polpa da macaúba ocorre de forma mais eficiente, visando à máxima produção de ácidos graxos livres.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho visa à obtenção de ácidos graxos livres através da hidrólise de triglicerídeos a partir de óleo de macaúba, utilizando argila montmorilonita KSF como catalisador heterogêneo e ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico como catalisadores homogêneos.

2.2. Objetivos Específicos

A partir do objetivo geral do trabalho, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Caracterização da amostra de óleo de macaúba, através da avaliação da quantidade de ácidos graxos livres presentes antes da reação de hidrólise;
- Avaliar a melhor condição da reação, objetivando a máxima conversão dos ácidos graxos livres através do estudo das seguintes variáveis: i) razão molar; ii) concentração do catalisador heterogêneo ou então pH da solução quando utilizado catalisador homogêneo e; iii) utilização de diferentes ácidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção, apresentará as características da macaúba, discorrendo o seu potencial para a produção de biodiesel. Serão apresentadas as características do óleo e perfil dos ácidos graxos, e ainda a reação de hidrólise reação que antecede a reação de esterificação, 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 estende pelos estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. Amplamente cultivada do 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/ha de óleo. 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

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 glicérides, o endocarpo é aderido a 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.

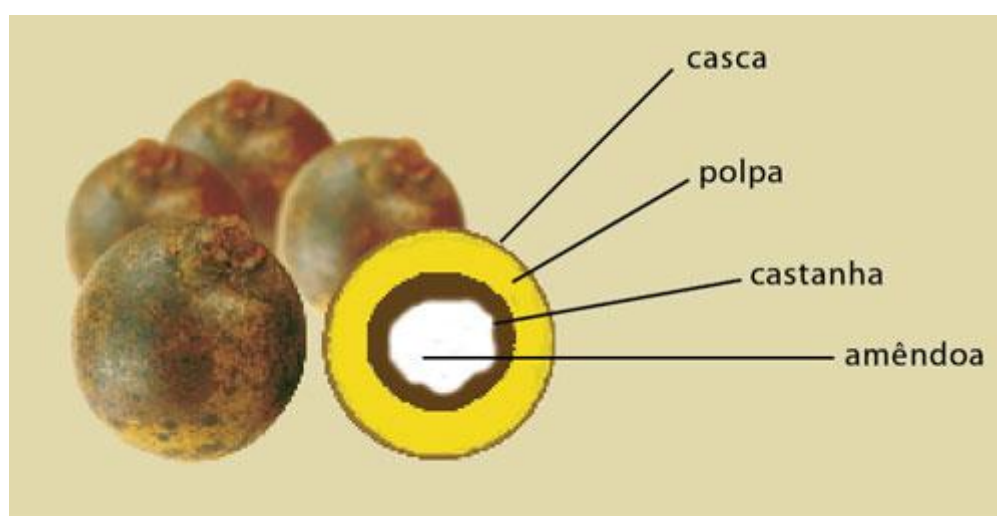


Figura 2. Fruto da macaúba. Fonte: Jornal da UNICAMP.

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 oleico 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 a amêndoa, onde o óleo extraído da amêndoa é fino e transparente, rico em ácido láurico e oleico, assim tendo 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 oleico e palmítico, tendo melhor desempenho em processos industriais, entretanto apresenta perda de qualidade com o armazenamento (BORA & ROCHA, 2004; HIANE et al., 2005).

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 VERMA; SUBRAHMANYAM, 2010). Os óleos vegetais têm grandes pesos moleculares que variam de 600 a 900 g/mol (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). Segundo Silveira (2014) o óleo de macaúba apresenta massa molar de 826,08 g/mol.

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 a maior despesa para produção do biodiesel é a 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).

O óleo de macaúba apresenta um grande nível de ácidos graxos livres, sendo assim reações de transesterificação, esterificação e hidrólise com catalisador homogêneo alcalino são inviáveis (RAMADHAS et al., 2005; SUAREZ et al., 2007b).

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 oleico, que apresentando maior composição dentre todos os ácidos presentes (COIMBRA; JORGE, 2011).

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

Segundo Hiane e seus colaboradores (2005), a porcentagem de ácidos graxos presentes na polpa do óleo de macaúba pode apresentar teor de ácido oleico 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 Esteárico	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)

Por meio da modificação da estrutura molecular do óleo pode se alterar a polaridade do mesmo, melhorando assim a solubilidade do óleo em álcool. Se as moléculas são quebradas por meio de lipólise ou hidrólise, essa solubilidade aumenta, pois liberando os ácidos graxos que contém um grupo polar (-COOH) em sua extremidade, acaba tornando a molécula parcialmente solúvel em substância polar, como o álcool, favorecendo a interação dos dois no momento em que forem reagir (KANSEDO; LEE, 2014).

3.2. Hidrólise

Importante componente na exploração econômica de matérias primas renováveis, a hidrólise de triglicerídeos de várias fontes se destaca na produção de sabões e detergentes, cosméticos, medicamentos e alimentos que exigem alto valor de ácidos graxos (ROONEY; WEATHERLEY 2001; MURTY et al., 2002).

Triglicerol, na presença de água e catalisador, sofre hidrólise reversível, onde libera glicerol e ácidos graxos (BUENO, 2015).

A obtenção do biodiesel é feita duas formas. Por transesterificação, que é utilizado em óleos refinados ou com baixo teor de ácidos graxos livres (SATYARTHI et al., 2011) e hidroesterificação, que permite utilizar matérias-primas de baixa qualidade que possuem uma alta carga de ácidos graxos livres (AGUIEIRAS et al., 2014). O processo de hidroesterificação consiste em duas etapas, onde a primeira realizada por meio da hidrólise e a segunda pela esterificação, produzindo ésteres e água (ROBLES-MEDINA et al., 2009). Segundo Satyarthi e seus colaboradores (2011), se utilizarmos a transesterificação para obter o biodiesel a partir de um óleo com alto teor de ácidos graxos livres, tem como resultado, um baixo rendimento, devido a presença de água e dos ácidos graxos que inibe a reação, além de conduzir para a obtenção e produtos indesejáveis. Assim, como alternativa, se propõe a hidrólise dos ácidos graxos e em seguida, sua esterificação.

Na Figura 3 verifica-se a reação de hidrólise, que se divide em três etapas. Na primeira etapa ocorre a quebra da molécula de triglicerídeo e se reduz a diglicerol. Na segunda etapa, a reação vai utilizar como reagente o produto da primeira etapa e assim, forma o monoglicerol. Na última e terceira etapa ocorre a

hidrólise do monoglicerol, assim formando o glicerol e um ácido graxo livre, finalizando a reação (SATYARTHI et al., 2011).

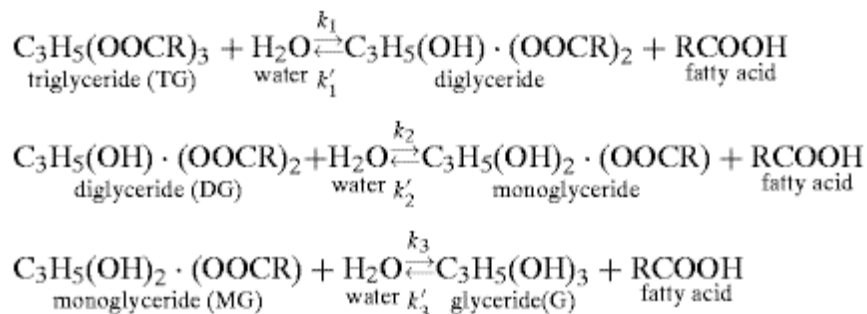


Figura 3. Reação de hidrólise de um triglicerídeo. Fonte: ALENEZI et al.(2009).

A reação de hidrólise do triglicerídeo requer três moléculas de água, para formar três moléculas de ácido graxo e apenas uma de glicerol, como apresentado na Figura 3. A reação de hidrólise é considerada endotérmica, entretanto altas temperaturas e altas pressões afetam fatores como a miscibilidade da água e óleo aumentando assim, a velocidade da reação de hidrólise. Outro fator que deve ser levado em consideração é que em altas temperaturas, ocorre decomposição térmica indesejável nos triglicerídeos e ácidos graxos, conduzindo à degradação da cor e do odor diminuindo o rendimento dos ácidos graxos (SATYARTHI et al., 2011).

O glicerol é composto por três grupos hidroxilas, responsáveis pela sua solubilidade em água, possuindo natureza higroscópica, podendo ser utilizado em diversas aplicações (AYOUB; ABDU LLAH, 2012).

A hidrólise de óleos e gorduras se caracteriza por um aumento gradual na velocidade da reação devido ao aumento da solubilidade da água nos glicerídeos, monoglicerol e diglicerol. Fatores como temperatura, catalisador, teor de água no meio reacional e concentração de glicerol liberado na fase aquosa, podem interferir no desempenho da hidrólise (BUENO,2005).

Com objetivo de potencializar a reação, altas temperaturas e altas pressões são uma alternativa, além de diferentes técnicas utilizadas, como uso de diferentes catalisadores sendo eles heterogêneos, homogêneos, enzimas, a fim de acelerar a reação (FARIA, 2010).

Os ácidos graxos liberados a partir da reação de hidrólise de óleos vegetais e gorduras são de grande importância para exploração econômica, pois são originários de matérias-primas renováveis (ROONEY; WEATHERLEY, 2001; MURTY et al., 2002).

3.3. Ácidos Graxos

A matéria-prima utilizada está diretamente ligada ao ácido graxo presente no biodiesel. E a qualidade do biodiesel está relacionada com as saturações presente na cadeia dos ácidos graxos (GOMES, 2009).

O óleo de macaúba apresenta elevado percentual de ácidos graxos livres. (VYAS; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2010). Autores estudaram o perfil de ácidos graxos do óleo de macaúba como já apresentado na Tabela 2. Segundo Bora e Rocha (2004), ao analisar a composição dos ácidos graxos dos óleos da polpa e amêndoa do fruto da macaúba, verificou-se um total de 24 e 18 ácidos graxos nos óleos de polpa e amêndoa, respectivamente. Os autores ainda no mesmo estudo concluíram que os principais ácidos graxos saturados presentes nos óleos da polpa e da amêndoa foram o palmítico e láurico com 13,3 e 45,5%, e o ácido monoinsaturado predominante foi o ácido oleico, com concentração de 63,2% para o da polpa e 19,7% para o da amêndoa.

Hiane e seus colaboradores (2005) concluíram que o óleo da polpa possui um elevado teor de ácidos graxos insaturados com valores de 62,7% a 80,8% constituído em sua maioria por três ácidos graxos, palmítico (C16:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2), que juntos correspondem a cerca de 80% a 95% de todos os ácidos graxos presentes no óleo da polpa. É encontrado ainda ácido linolênico (C18:3), que varia de 0% a 6,8%. Entretanto, a presença do ácido linolênico, embora seja ácido graxo essencial, tende a reduzir a estabilidade oxidativa do óleo, por causa da sua tripla insaturação, o que pode reduzir o seu tempo de armazenamento.

Quanto ao óleo de amêndoa, sua composição é por ácidos graxos de cadeia curta, tendo como principais ácidos graxos encontrados: caprílico (C8), cáprico (C10), láurico (C12) e mirístico (C14), compondo entre 56% e 71% de todo o óleo de amêndoa. O óleo extraído de amêndoa é lipídico e apresenta um alto teor de ácidos

graxos saturados que variam entre 71,2% e 84,6%, predominando o ácido láurico (C12) que varia entre 39% e 59% do conteúdo total de ácidos graxos da amêndoa. Por sua estabilidade, o ácido láurico faz do óleo de amêndoa de macaúba uma promissora matéria prima para indústria cosmética.

Entre os ácidos graxos presentes no biodiesel têm-se o palmítico, esteárico, pantoico, oleico, linoleico (BUENO, 2005), sendo assim segundo apresentado por Hiane e seus colaboradores (2005), o óleo de polpa de macaúba possui uma quantidade de ácidos graxos, promissora para produção do biodiesel.

3.4. 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 (GARCIA et al., 2008; YAN et al., 2007).

Na última década, as pesquisas com 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. Enquanto os heterogêneos apresentam um bom desempenho, são menos tóxicos e de fácil separação (GARCIA et al., 2008; YAN et al., 2007).

Os catalisadores heterogêneos simplificam as etapas de separação e purificação, podendo ser utilizados processos como a filtração simples para removê-los do meio, além de ser reutilizável, outra vantagem do uso de catalisadores heterogêneos, é que ele não gera sabões nas reações, via neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação de triglicerídeos (KIM et al., 2004).

A utilização da argila como catalisador é empregada em vários processos naturais como formação de petróleo, transformações no solo e reações com aminoácidos ligados a origem da vida. Por seu baixo custo, estrutura, tamanho dos poros, versatilidade. (VACCARI, 1999).

O emprego do catalisador na reação a argila montmorilonita KSF que segue com a seguinte fórmula ideal $M_x [Al_{2-x} Mg_x] (Si_4) O_{10}(OH)$, onde M são cátions interlamelares (K^+ , Na^+ , etc.) e x varia de acordo com a carga da camada. Em

grande maioria as argilas ácidas têm sua estrutura cristalina parcialmente destruída, e assim possuem área específica e porosidade maiores do que suas precursoras. Essas modificações estão associadas à ruptura da estrutura lamelar (ZANETTE 2010).

Segundo Colonelli e seus colaboradores (2014), a utilização da argila KSF como catalisador foi significativa, obtendo a conversão nas reações de esterificação, que sucedem a reação de hidrólise.

Os catalisadores homogêneos são utilizados para a produção de biodiesel, por sua cinética rápida, permitir altas temperaturas de reação, entretanto, um fator negativo da sua utilização, é a geração de sabões na reação. Devido a ação emulsificante, dificulta a recuperação do biodiesel que tinha se formado na reação (ZANNETE, 2010).

Os processos que normalmente são catalisados por ácidos utilizam catalisadores do tipo Bronsted (resinas sulfônicas e ácido sulfúrico) (LOTERO et al., 2005). Catalisadores básicos não toleram níveis elevados de ácidos graxos livres, diferente dos catalisadores ácidos líquidos fortes, que são menos sensíveis aos ácidos graxos livres, podendo assim realizar reações de esterificação e transesterificação. Entretanto, são mais lentos e assim, precisam de elevadas temperaturas para trabalhar (LOTERO et al., 2005)

Catalisadores ácidos geralmente beneficiam as reações de hidrólise, enquanto, os catalisadores alcalinos formam sabões que se dissolvem rapidamente na fase glicérido, aumentando a velocidade de reação, especialmente em altas temperaturas (BUENO, 2005).

4. METODOLOGIA

4.1. Material

Os materiais necessários para a condução dos experimentos foram óleo de polpa de macaúba e óleo da semente de macaúba, adquiridos da Cooperativa Riachão, Montes Claros (MG), argila montmorilonita KSF (Sigma Aldrich, área superficial de 20-40 m² g⁻¹), álcool etílico 99,5°GL P.A/ACS (CH₃CH₂OH) da marca Neon Comercial LTDA, éter etílico (C₄H₁₀O) da marca Alphatec, KOH, reator batelada encamisado confeccionado em borossilicato, placa de agitação magnética, banho termostático.

4.2. Produção de ácidos graxos a partir da hidrólise de triglicerídeo

Para que a reação de hidrólise ocorra a partir de moléculas de triglicerídeos oriundos dos óleos macaúba, foi utilizado como catalisador a argila KSF, ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico. A reação foi conduzida em um reator com capacidade de volume em 50 mL em batelada, encamisado e acoplado a um condensador, utilizando água e pressão atmosférica.

Para a reação de hidrólise, foram utilizados os óleos de macaúba da polpa e da semente.

Para calcular a razão molar e concentração do catalisador, foi feita uma relação com as massas molares relativas médias do óleo de macaúba. E a massa molar média do óleo de macaúba de acordo os estudos de Silveira (2014) corresponde a 830 g. mol⁻¹.

A água foi acidificada a pH 1,0, utilizando-se catalisadores homogêneos, como ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico, com o propósito de melhorar a reação de hidrólise dos diferentes tipos de óleo.

Os componentes utilizados para reação, como óleo, água e catalisador foram inicialmente pesados em balanças analíticas (precisão ± 0,001g). As devidas

quantidades de óleo e água foram adicionadas ao reator batelada acoplado a um condensador/refluxo, aguardando enquanto o banho termostático era aquecido até uma temperatura de 95 °C. A temperatura está diretamente ligada a reação de hidrólise (KANSEDO; LEE, 2014)

Após a estabilização da temperatura, o catalisador foi adicionado e a agitação foi iniciada com barra magnética com o intuito de favorecer as transferências de calor e massa da mistura, bem como aperfeiçoar a produção do ácido graxo a partir do triglicerídeo. A primeira amostra coletada para titulação foi referente ao tempo zero e, a partir daí, conforme fosse atingido o tempo de 120 minutos, e 240 minutos, uma amostra era retirada do reator e a titulação era feita novamente,

4.3. Condições experimentais

As reações foram conduzidas em uma mesma temperatura, correspondente a 95 °C e foram usados diferentes tipos de ácidos, incluindo ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico para acidificação da água como 1,0 de pH, com o intuito de avaliar em qual condição a reação de hidrólise tinha maior rendimento. Algumas análises foram feitas sem acidificar a água, utilizando, portanto somente água destilada a pH 7 e catalisador argila KSF.

A Tabela 3 apresenta as condições experimentais com as devidas razões molares, concentração de catalisador KSF, pH da reação e ácido utilizado para acidificar a água.

Tabela 3. Experimentos realizados na reação de hidrólise.

Substrato	Razão molar (óleo/água)	Catalisador (%) (KSF)	Catalisador Ácido	pH da água de hidrólise
Polpa	1:30	5	-	7,0
Polpa	1:30	5	-	7,0
Polpa	1:30	5	-	7,0
Polpa	1:50	-	HNO ₃	1,0
Polpa	1:50	-	HCl	1,0
Polpa	1:50	-	H ₂ SO ₄	1,0
Polpa	1:75	-	H ₂ SO ₄	1,0
Polpa	1:75	-	HCl	1,0
Polpa	1:50	5	-	7,0
Semente	1:75	-	HCl	1,0

4.4. Análise dos ácidos graxos da reação e hidrólise a partir de óleo de macaúba polpa e amêndoa, em reator batelada.

Para a análise de produção dos ácidos graxos, realizou-se o procedimento de titulação com KOH.

A metodologia empregada consistiu na determinação de acidez do meio, pela presença dos ácidos graxos livres. Em processo de decomposição como hidrólise, fermentação ou oxidação altera quase sempre a concentração dos íons de hidrogênio presente, esse fato pode ocorrer tanto pela luz quanto por aquecimento (SILVA, 2015).

Os ácidos presentes reagem com a solução de hidróxido de potássio e o resultado obtido é expresso em mg KOH g⁻¹ de amostra. Realizou-se esta técnica, onde após transcorrido o tempo foi feita a coleta da amostra no reator, esta foi seca em estufa 100 °C por 8 horas para eliminação da água e o resíduo do ácido presente para acidificação da água, em seguida uma alíquota de ± 0,2g de amostra foi pesada em um erlenmeyer de 250 mL. Logo após, adicionou-se 25 mL de uma solução 1:1 de etanol: éter etílico, e também 4 gotas de indicador fenolftaleína 1%

tendo objetivo de verificar o ponto de viragem (alteração da cor) na titulação com KOH 0,01M. O índice de acidez foi determinado pela Equação 1.

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

Onde:

- A: índice de acidez (mg KOH g⁻¹ amostra);
- 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;
- $m_{amostra}$: massa de amostra utilizada para titular (g).

Portanto, após a realização do cálculo, determinou-se a quantidade de ácidos graxos livres resultantes da reação de hidrólise do triglicerídeo, além de caracterizar a quantidade de ácidos graxos livres presente no óleo bruto.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos para realização deste trabalho buscaram a produção de ácidos graxos livres por meio da reação de hidrólise em reator batelada de óleo de macaúba, utilizando argila KSF, ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico como catalisadores da reação.

A ideia inicial para fazer as análises, era a utilização do óleo de macaúba bruto e óleo de macaúba (amêndoa), porém, pelo baixo teor de ácido livres no óleo de amêndoa de macaúba, no tempo inicial, optou-se pela utilização do óleo da polpa de macaúba devido ao elevado teor de ácidos graxos no tempo inicial (tempo zero).

O óleo de macaúba bruto proveniente da polpa, apresentou uma maior acidez inicial média de 88,9 mg de KOH g⁻¹ de amostra, e satisfatória conversão em ácidos graxos livres.

Um fator de grande importância na reação é a temperatura, pois afeta diretamente a produção de ácidos graxos livres a partir da hidrólise. Como o aumento da temperatura, há um aumento na velocidade de agitação das moléculas e assim aumenta a taxa de transferência de calor.

A reação da hidrólise é uma reação endotérmica, assim em altas temperaturas se tem uma maior miscibilidade da água nos lipídeos. Segundo Kansedo e Lee (2014), a temperatura da reação está relacionada a taxa de hidrólise da reação. Com uma variação entre 170 a 200 °C, concluiu-se que quando a temperatura se apresenta mais alta, o índice de acidez final é mais elevado, tendo o maior incremento no valor de acidez entre as temperaturas de 170 a 180° C no tempo de 12,5 horas, por esse seguimento se utilizou a temperatura de 95°C sendo o máximo que o equipamento disponível suporta.

Segundo Satyarthi et al. (2011) em condições de alta pressão e temperatura a miscibilidade de óleo e água pode ser melhor para a reação de hidrólise, assim conclui-se que em altas pressões pode-se aperfeiçoar a reação da hidrólise.

A reação de hidrólise pode ser mais efetiva com agitação das moléculas. Para melhorar a agitação, um agitador mecânico traria maiores vantagens em comparação como agitador magnético, que foi o utilizado nos experimentos, pois manteria a rotação da amostra homogênea a uma mesma velocidade constante,

porém não havia possibilidades de colocar um agitador mecânico, devido as configurações do reator batelada disposto para o trabalho.

Foi utilizado variados tamanho de barra magnética, tendo uma melhor homogeneização com a barra média (2 cm).

A Figura 4 representa o comportamento do óleo de macaúba bruto durante a hidrólise utilizando o catalisador argila KSF, num período de 120 minutos. De acordo com a Figura 4, não houve aumento significativo na acidez comparado ao tempo zero de reação, com acidez de aproximadamente $79,75 \text{ mg de KOH g}^{-1}$ de amostra, a maior de hidrólise quando a reação atingiu 120 minutos, chegando a uma acidez média de $88,57 \text{ mg de KOH g}^{-1}$ de amostra, é possível verificar que não houve um aumento considerável de acidez.

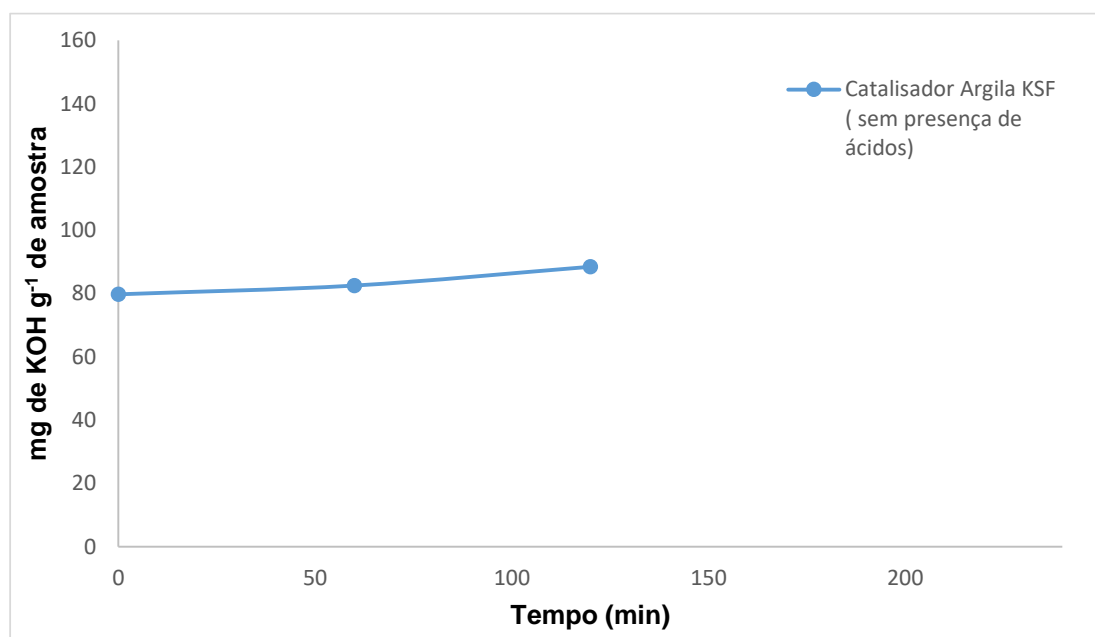


Figura 4. Acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação. Utilizando 1:30 óleo/água destilada, 5% de catalisador argila KSF, água com pH 7,0, durante 120 min, sem secar amostra.

A fim de potencializar a reação de hidrólise, foi aumentado o tempo da reação para 240 min, e secado a amostra em estufa a 100°C por 30 minutos, pois a presença de água poderia estar interferindo nos resultados, como mostra a Figura 6. Entretanto os resultados apresentaram erros experimentais, tendo queda na acidez quando a reação chegou a 180 minutos, e devido a filtração realizada para

separação do catalisador no tempo de 240 não tinha amostra suficiente para realização da titulação como mostra a figura 5.

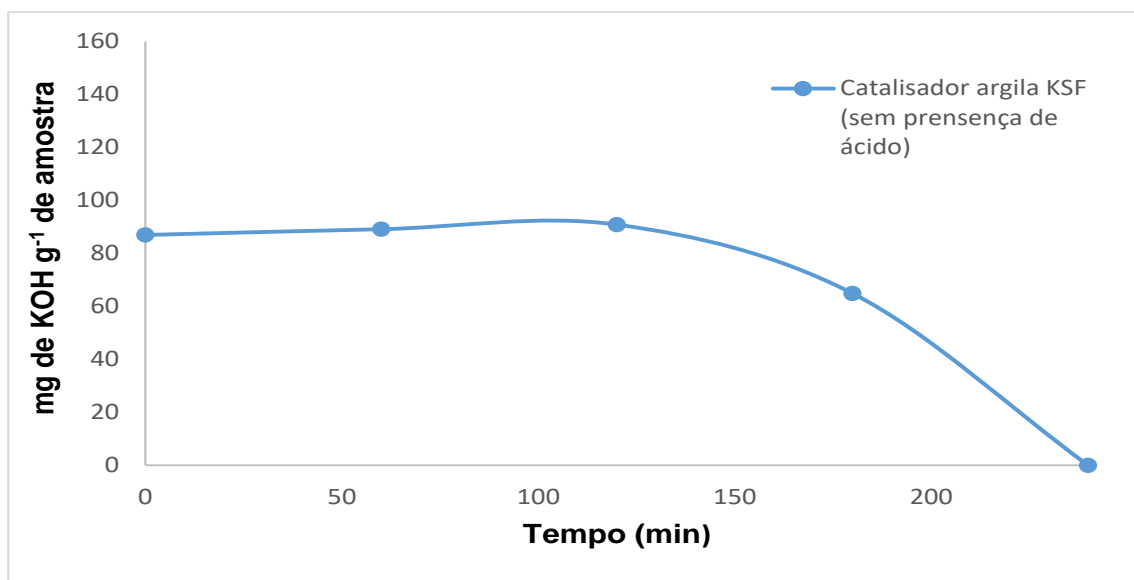


Figura 5. Acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação, na condição experimental de 1:30 óleo/água, 5% de catalisador argila KSF, sem acidificar a água, durante 120 min, secando a amostra por 30 min.

Na tentativa de solucionar o problema da falta da amostra, foi dobrada a quantidade experimental, entretanto não foi possível homogeneizar a mistura com o auxílio do agitador magnético, devido a grande quantidade dentro do reator, não apresentando força suficiente o agitador magnético, como pode se observar na Figura 6.



Figura 6. O reator contém água sem ser acidificada, com argila KSF e óleo de macaúba.

Segundo Kim e seus colaboradores (2004), a utilização de um catalisador heterogêneo possui vantagens como a fácil separação por filtração, a não formação de sabões na reação de neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação de triglicerídeos. Entanto devido à alta viscosidade do óleo, obteve-se uma dificuldade na separação do catalisador do óleo.

Tendo tais resultados na tentativa de potencializar a reação de hidrólise, algumas mudanças foram feitas nas condições experimentais. Foi utilizado catalisadores homogêneo, o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e nítrico.

Segundo Zanette (2010), a catálise homogênea é utilizada em processos industriais de produção de biodiesel, por apresentar uma cinética rápida e permitir o uso de condições brandas de reação.

Ao longo dos experimentos, pode-se notar que houve uma variação de acidez no tempo inicial de reação, segundo Bora e Rocha (2004) e Hiane e seus colaboradores (2005), o óleo de polpa é rico em ácido oleico e palmítico e apesar de boas características industriais, apresenta sérios problemas de perda de qualidade com o armazenamento, explicando assim a variação da acidez inicial do óleo de polpa de macaúba.

De acordo com a Figura 7, pode-se notar que houve maior hidrólise dos triglicerídeos em ácidos graxos ambos ácidos estava na fonte onde o pH da água se manteve igual a 1. Os resultados com ácido nítrico se mostrou melhores.

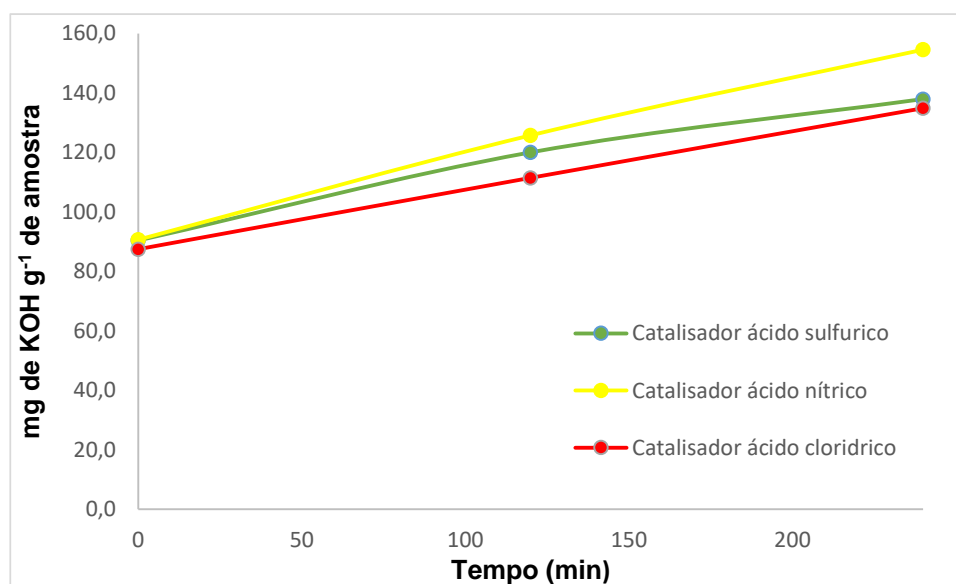
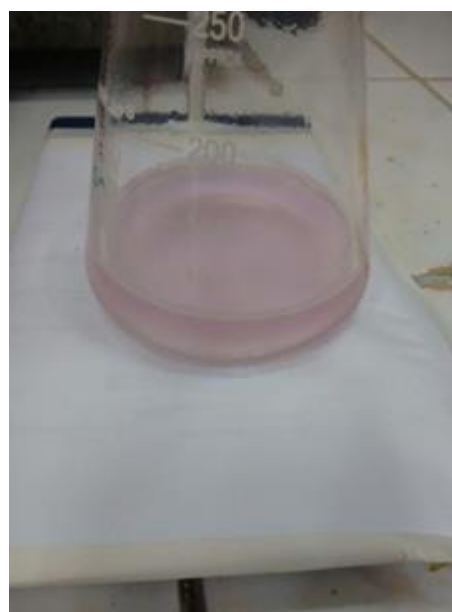


Figura 7. Acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação. 1:50 óleo/água, acidificando água com respectivos ácidos citados com pH 1, durante 240 min, secando a amostra por 30 min.

Pode-se ver que os resultados estão próximos, tendo uma maior acidez na utilização de ácido nítrico. Como se verifica nas Figura 8 e Figura 9 é notável a mudança de coloração do óleo no reator e no ponto de viragem ao titular.



(a)



(b)

Figura 8. Na imagem em reator batelada (a) reação com água acidificada com ácido sulfúrico pH 1 e a (b) amostra ao atingir seu ponto de viragem na titulação com KOH.

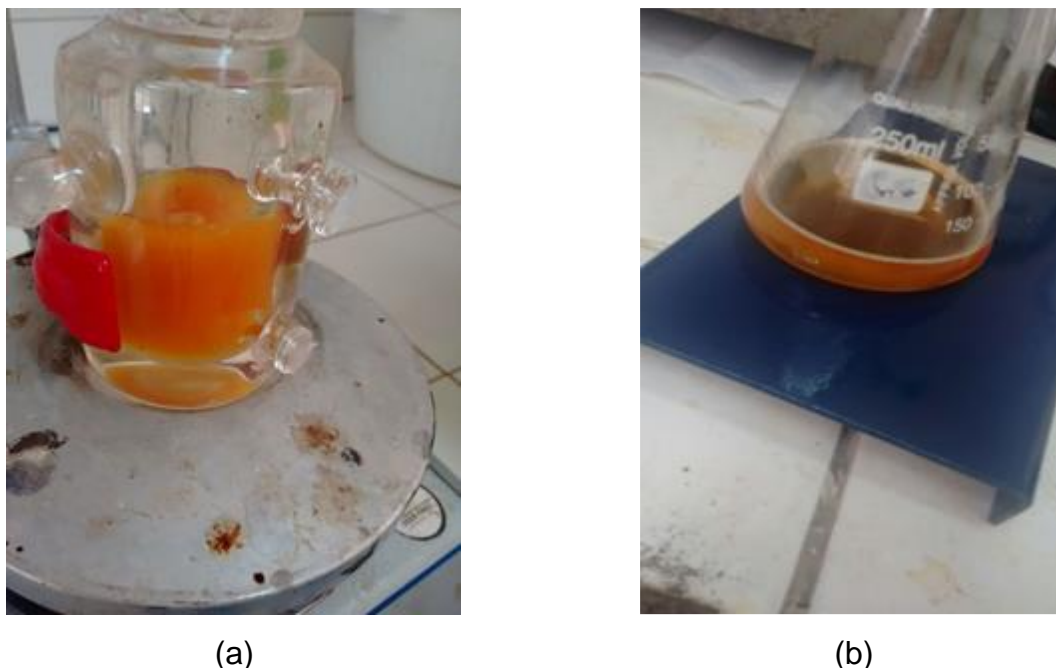


Figura 9. Na imagem em reator batelada (a) reação com água acidificada com ácido nítrico pH 1 e a (b) a amostra ao atingir seu ponto de viragem na titulação com KOH.

Entretanto obtiveram-se dificuldades na utilização do ácido nítrico, assim optou-se por utilizar ácido sulfúrico e ácido clorídrico em uma proporção 1:75 como mostra a Figura 10.

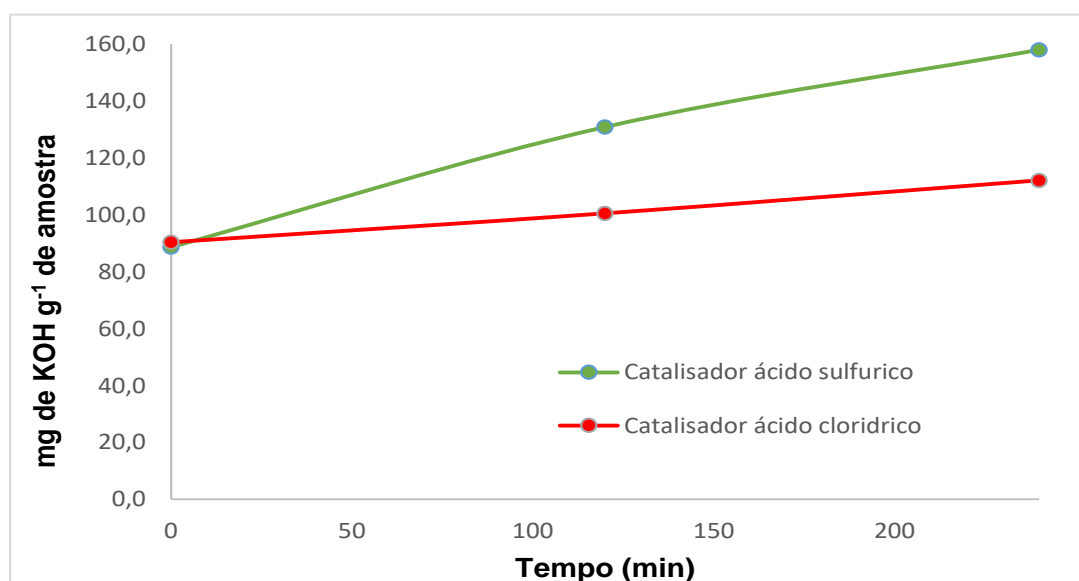


Figura 10. Medida da acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação, na condição experimental de 1:75 óleo/água, acidificando água com respectivos ácido clorídrico e ácido sulfúrico a pH 1,0, durante 240 min, secando as amostras por 30 min.

Como mostra a Figura 10, tanto a fonte A (ácido sulfúrico) quanto na fonte B (ácido clorídrico), teve uma aumento significativo em 120 minutos de reação com acidez de 130,8 mg de KOH g⁻¹ de amostra e 100,1 mg de KOH g⁻¹ de amostra comparado a valores inicial no tempo 0 de 88,6 mg de KOH/g de amostra e 90,3 mg de KOH/g de amostra.

Passados 240 minutos de reação, teve aumento no valor de acidez da na reação conduzida com ácido sulfúrico, com 158,0 mg de KOH g⁻¹ de amostra e utilizando o ácido clorídrico foi obtido 112,1 mg de KOH g⁻¹ de amostra. Assim os melhores resultados foram obtidos com 240 minutos. Nos estudos realizados por Kansedo e Lee (2014), afirmou que a temperatura e o tempo da reação está relacionada a taxa de hidrólise da reação.

Pelo fato da água supostamente estar induzindo a erros, as amostras foram submetidas à secagem por 24 horas, a fim de verificar os resultados, como é possível visualizar na Figura 11. Entretanto não verificou-se aumento significativo de acidez, ao submeter as amostras a estufa por 24 horas.

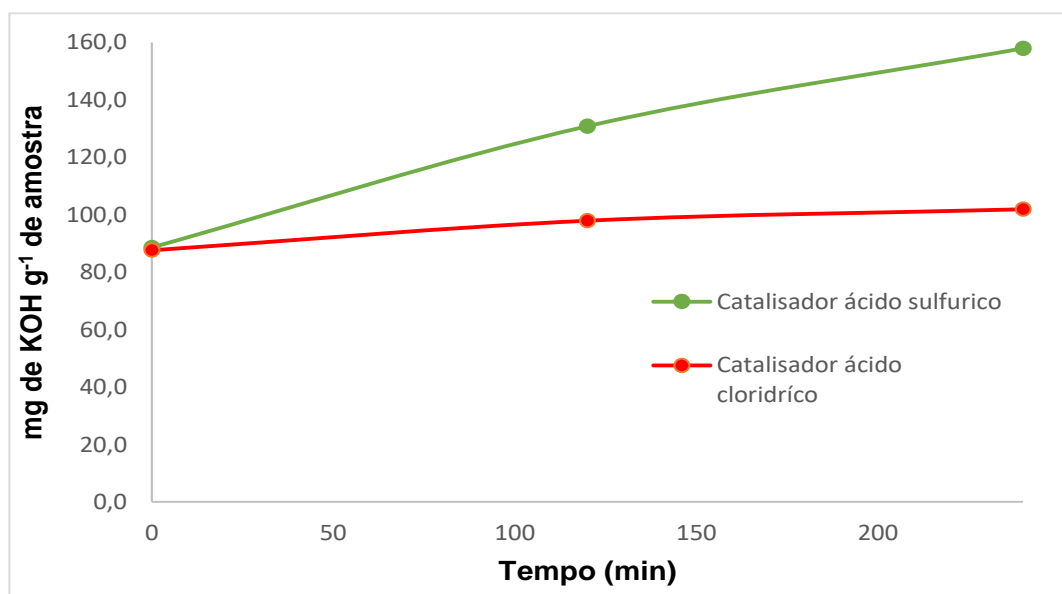


Figura 11. Medida da acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação, na condição experimental 1:75 óleo/água, acidificando a pH 1 com ácido clorídrico e ácido sulfúrico, durante 240 min, submetendo a amostra acidificada com ácido clorídrico a estufa por 24h.

A Figura 12 apresenta o comportamento do mesmo tipo de óleo, numa proporção 1:50, onde como catalisador foi utilizado argila KSF, ácido sulfúrico e clorídrico.

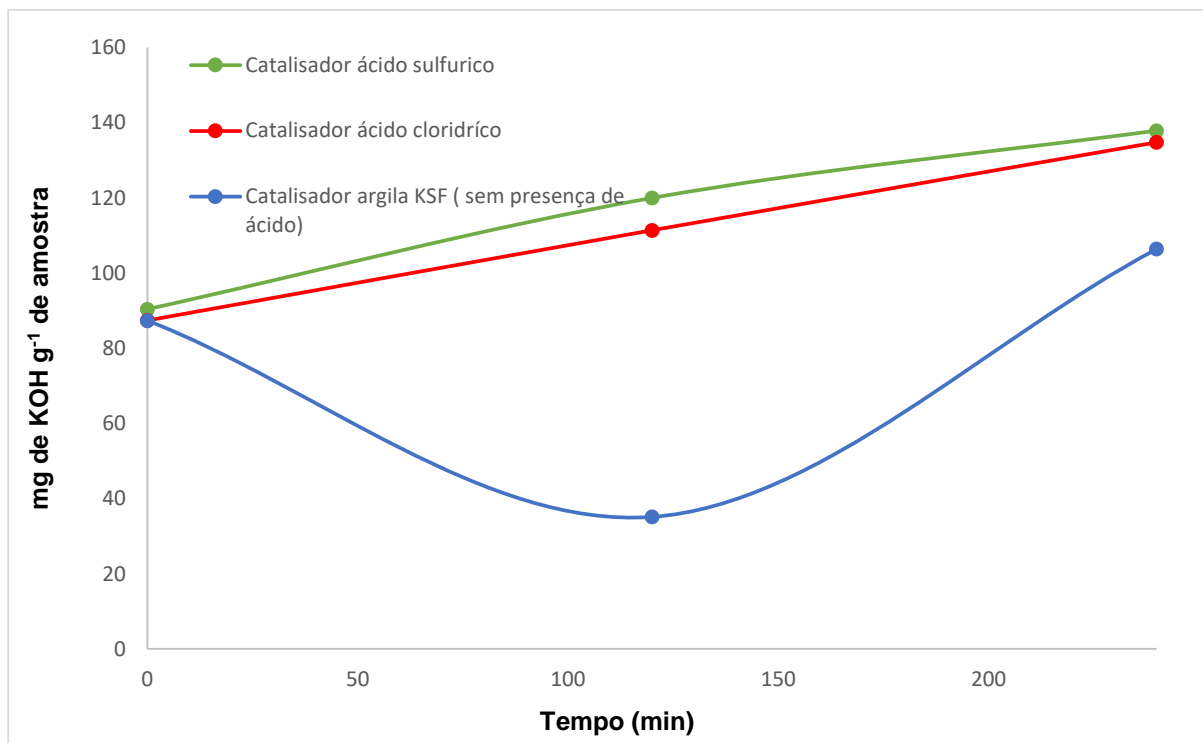


Figura 12. Medida da acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação, na condição experimental 1:50 óleo/água, acidificando a pH 1, com ácido clorídrico e ácido sulfúrico e argila KSF sem a água acidificada, durante 240 min, secando as amostras por 30 min.

Verifica-se que ao atingir 120 minutos, houve um declínio da acidez que utiliza como catalisador a argila KSF. Esse declínio pode ter ocorrido pela interferência da água ou a presença do catalisador. Entretanto, comparando os 3 resultados é possível verificar que os resultados foram semelhantes nos demais tempos.

Ao verificar o possível erro experimental, a amostra foi submetida a secagem em estufa a 100 °C por 24 horas. Após isso, foram repetidas as análises sendo possível verificar um aumento da acidez no tempo de 120 minutos, tendo assim um melhor resultado do que o anterior, como é possível verificar na Figura 13.

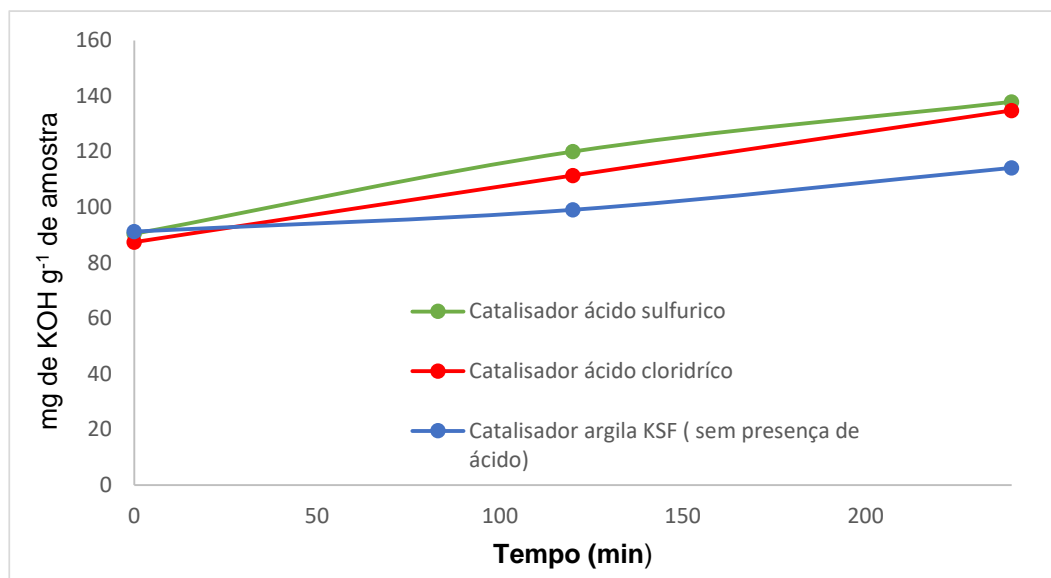


Figura 13 Medida da acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação, na condição experimental de 1:50 óleo/água, acidificando a pH 1 com ácido clorídrico e ácido sulfúrico e argila KSF sem a água está acidificada, durante 240 min, com amostra seca em estufa por 24h

Pode-se verificar que houve um aumento na acidez ao submeter a amostra em estufa por 24 horas e eliminar a água na sua totalidade que estava interferindo nos experimentos, determinando assim, a secagem das amostras em estufa. Também se verifica que os resultados são semelhantes, porém a utilização de ácido sulfúrico na água a um pH 1 apresentou melhor comportamento.

Segundo Park et al. (2010), ao estudar a reação de esterificação do óleo da polpa de macaúba utilizando como catalisadores a resina Amberlyst[®]15 e a argila KSF, houve menor conversão quando utilizada a argila KSF, comparada a resina, pelo fato do Amberlyst[®]15 apresentar um bom desempenho para óleos que possuem elevada taxa de ácidos graxos livres (PARK et al., 2010).

O uso de ácido sulfúrico nas reações apresenta alto rendimento, entretanto a reação é muito lenta, necessitando de temperaturas acima de 100 °C e tempo acima de 3 horas para se ter uma boa atuação (GOODWIN et al.2005).

Para comparação foi analisado o óleo de macaúba extraído na amêndoa. Bora e Rocha, (2004) e Hiane et al., (2005), o óleo de macaúba extraído da polpa contém maior quantidade de ácidos graxos comparado ao óleo da amêndoa.

Foram comparado o óleo de macaúba da polpa, e o óleo de macaúba da amêndoa, nas mesmas condições de temperatura, proporção e catalisador que foi

obtido melhor resultados, no caso o ácido sulfúrico como e os resultados são mostradas na Figura 14.

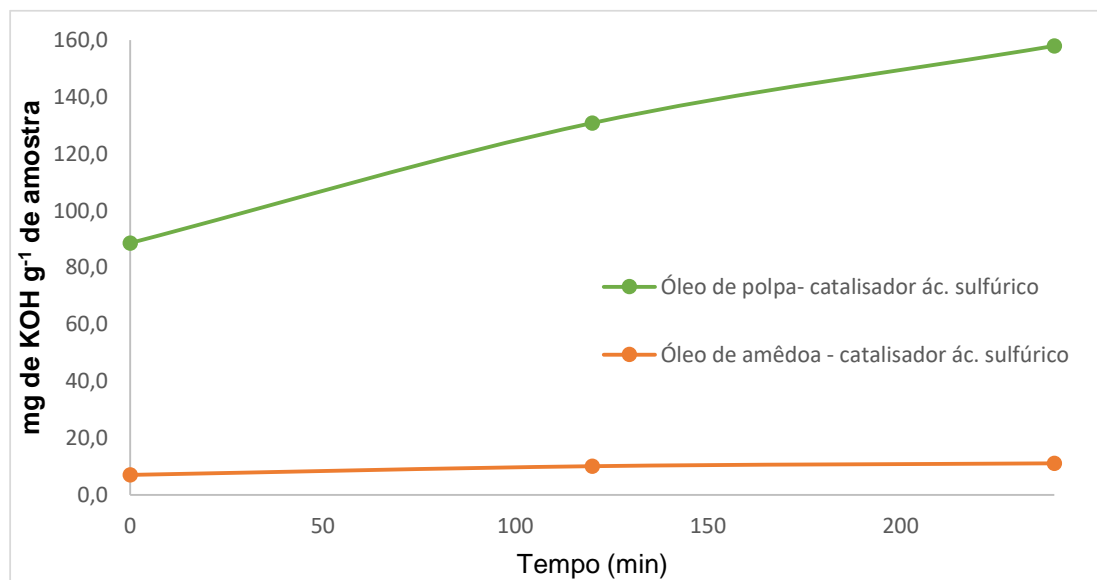


Figura 14. Acidez do óleo de macaúba, por tempo de reação, na condição experimental de 1:50 óleo/água, acidificando a pH 1 ácido sulfúrico com óleo de macaúba da polpa, e ácido sulfúrico com óleo de macaúba da amêndoa, por 240 min, amostra submetida por 30 min, em estufa.

Como pode-se verificar o óleo de macaúba da amêndoa não apresentou resultados satisfatórios, quando comparado ao óleo de macaúba da polpa. Houve uma diferença de 83,3 mg de KOH g⁻¹ de amostra no tempo inicial, e uma diferença no de 126,8 mg de KOH g⁻¹ de amostra no tempo de 240 minutos.

Verificou-se que acidificando a água com ácido sulfúrico a um pH 1, mostrou melhores resultados.

6. CONCLUSÃO

Uma análise entre óleo de polpa macaúba e óleo de amêndoa macaúba foi feita, tomando como variáveis, a razão molar, tipo e concentração do catalisador, utilização de diferentes ácidos e diferentes valores de pH.

Analisando o óleo da polpa de macaúba, verifica-se que o índice de acidez inicial no tempo inicial da reação já é elevado. No entanto, submetendo as amostras a hidrólise, mesmo em condições da água a pH 7,0, os resultados foram satisfatório, atingindo um valor de acidez de aproximadamente 90 mg de KOH g⁻¹ de amostra. Para razão molar de 1:50 no tempo máximo de reação de 240 minutos, foi atingido um valor de acidez de 114,4 mg de KOH g⁻¹. E para razão molar de 1:30 no seu tempo máximo de 120 minutos foi atingido um valor de acidez de aproximadamente 88,46 mg de KOH g⁻¹.

Em uma razão molar 1:50, porém utilizando ácidos como catalisadores, assim reduzindo o pH da água, o resultado foi mais satisfatório quando foi utilizado o ácido sulfúrico, já que o ácido nítrico se obteve dificuldades em manipulá-lo em condições da água a pH 1, com maior valor de acidez no tempo de 240 horas de aproximadamente 158 mg de KOH g⁻¹ de amostra.

Por fim, analisando a taxa de hidrólise do óleo de macaúba da amêndoa adquirido da Cooperativa Riachão, MG constatou-se que mesmo submetendo as amostras a pH 1,0 com ácido sulfúrico, numa mesma razão molar de 1:50 o óleo de macaúba da amêndoa não teve uma boa produção de ácidos graxos livres por meio da quebra das moléculas de triglicerídeos, tendo no tempo de 240 minutos uma acidez de 11,4 mg de KOH g⁻¹ de amostra. Já para o óleo da polpa de macaúba, o resultados foram satisfatório após 240 minutos de reação, atingindo uma acidez próxima a 158 mg de KOH g⁻¹ de amostra.

Como sugestão para potencializar a reação hidrólise, seria o uso de temperaturas mais elevadas, aliada a uma pressão e tempo de reação maiores.

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* (Arecaceae). **Genetics and Molecular Biology**, v. 35, n. 1, p. 116-121, 2012.

ABREU, I.S.; CARVALHO, C.R.; CARVALHO, G.M.; MOTOIKE, S.Y. **First karyotype, DNA C-value and AT/GC base composition of macaw palm (*Acrocomia aculeata*) – a promising plant for biodiesel production**. Australian Journal of Botany, v. 59, n.2, p. 149-155, 2011.

ALENEZI, R.; LEEKE, G.A., SANTOS, R.C.D. and KHAN, A.R. Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, p. 867-873. 2009.

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 Process Technol. v. 135, p. 315-321, 2014

AMARAL.P.F. **Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart]** . Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp - Campus de Botucatu- Tese (Mestrado). 66 p.2007.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 2671-2686, 2012.

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.

BUENO, T. **Obtenção de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados por hidrólise enzimática do óleo de soja.**2005, 115p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).Faculdade de Engenharia Química da USP.2005.

CAMPANELLI P.; BANCHERO M.; MANNA L. **Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification.** Fuel Process Technol, vol. 89, p. 3675-3682. 2010.

CARAMORI, P. H.; CAVIGLIONE, J. H.; WREGE, M. S.; HERTER, F. G.; HAUAGGE, R.; GONCALVES, S. L.; CITADIN, E.; RICCE, W. da S. **Zoneamento agroclimático para o pessegueiro e a nectarineira no Estado do Paraná.** Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticab, alv. 30, n. 4, p. 1040- 1044, 2008.

CANAKCI, M. **The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks.** Bioresource 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,; TU Q, LU M.; YANG YJ. **Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry.** Fuel Process Technol; v,125:106–13. 2014.

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

FARIA.A.L. **Hidrolise do óleo da amêndoa da macaúba com lipase extracelular de Colletotrichum gloesporioides 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. **Oleochemical 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 transesterification in wet microalgae cells to produce biodiesel with low crystallization temperature.** Energy Convers Manage.v, 105, p. 791-798, 2015.

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

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

KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M.J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, J.S.; LEE, K. Y. **Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst.** Catalysis Today. n 93-95, p 315-320, 2004.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.;GOODWIN, J. G. Jr. **Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis.** Ind. Eng. Chem. Res. v. 44, p. 5353-5363, 2005.

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

MARIANO, R. G. B.; SILVA, C. M.; COURI, S.; NOGUEIRA, R. I.; FREITAS, S. P. **Partition of free fatty acids in deacidification 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.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 10, p. 248-268, 2006.

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

MURTY, V. R.; BHAT, J.; MUNISWARAN, P. K. A. **Hydrolysis of oil by using immobilized lipase enzyme: a review.** Biotechnol. Bioprocess. v. 7, p. 57-66, 2002.

PARENTE, E. J. S.; SANTOS JUNIOR, J. N.; BASTOS, J. A.; PARENTE JUNIOR., E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado.** Fortaleza: Tecbio, p.66, 2003.

PARK, J. Y.; KIM, D. K.; LEE, J. S. **Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as heterogeneous catalyst.** Bioresource Technology. v. 101, p. 562-565, 2010.

PIRES, T. P.; SOUZA, E. S.; KUKI, K. N.; MOTOIKE, S. Y. **Ecophysiological 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.

ROBLES-MEDINA, A. GONZÁLEZ-MORENO, P. A.; ESTEBAN-CERDÁN, L.; MOLINA-GRIMA, E. **Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production.** Biotechnology Advances. v. 27, p. 398-408, 2009.

ROONEY.D, WEATHERLEY, L.R., **The effect of reaction conditions upon lipase catalysed hydrolysis of high oleate sunflower oil in a stirred liquid–liquid reactor**. Process Biochem. v, 36,p. 947–953, 2001.

SATYARTHI J.K., SRINIVAS D, RATNASAMY P. **Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts** 2011.< <http://www.sciencedirect.com>> acesso mai, 2017.

SHELLY BISWAS D.K. **Sharma studies on cracking of *jatropha oil*, J. Anal. Appl. Pyrolysis**.v,99, p. 122–129, janeiro,2003

SILVA, E. O. **Explorando as bases matemáticas da volumetria: uma proposta didática**. Química Nova na Escola, São Paulo, v. 13, p. 13-17, maio, 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc13/v13a03.pdf> >. Acesso em: Junho de 2017.

SILVEIRA.D.S. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) VIA ESTERIFICAÇÃO SEGUIDA DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÁLICA 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.

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 oleochemistry**. Química Nova, São Paulo, v, 30, n. 3. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: abr . 2017.

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

VACCARI, A. **Clays and Catalysis: a Promising Future**. Applied Clay Science, v 14, p.161-198, 1999.

VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. **A review on FAME production processes** Fuel Process Technol. v, 89(1),p. 1-9.2010.

ZABETI M, WAN- DAUD WMA, AROUA MK, **Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review.** Fuel Process Technol.v, 90 770-780, 2009.

ZANETTE. A. F. **Estudo da Transesferição o óleo de pinhão mando empregando catalisadores heterogêneos.** Dissertação de Mestrado. UNIOEST, 2010.

YAN. S;SALLEY. S.O; SIMON, K.YI. **Catal. A 353.** Appl ,203–212.2009.

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