



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

JHONATAN LUIZ FIORIO

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE ÉSTERES METÍLICOS E  
ETÍLICOS A PARTIR DE ÓLEO DE DENDÊ**

---

Londrina

2014

JHONATAN LUIZ FIORIO

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE ÉSTERES METÁLICOS E  
ETÁLICOS A PARTIR DE ÓLEO DE DENDÊ**

Dissertação apresentada para a obtenção ao título de mestre na Universidade Estadual de Londrina, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, com Área de Concentração em Biocombustíveis.

Orientador (a): Profa. Dra. Carmen Luísa Barbosa Guedes  
Co-orientador: Dr. Wanderlei Antonio Alves de Lima

Londrina

2014

JHONATAN LUIZ FIORIO

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS A  
PARTIR DE ÓLEO DE DENDÊ**

Dissertação apresentada para a obtenção ao título de mestre na Universidade Estadual de Londrina, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, com Área de Concentração em Biocombustíveis.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Profa. Dra. Carmen Luísa Barbosa  
Guedes  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Dionisio Borsato  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Dra. Dalziza de Oliveira  
Instituto Agrônômico do Paraná - IAPAR

Londrina, 28 de fevereiro de 2014.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Profa. Dra. Carmen Luísa Barbosa Guedes não só pela orientação, mas pela forma como me acolheu no grupo de pesquisa, por essa oportunidade concebida, fundamental para o crescimento profissional, e também pessoal.

Ao pesquisador Dr. Wanderlei Antonio Alves de Lima, pela coorientação, principalmente pelo embasamento agrônômico no que se refere a cultura do dendê, que me foi dado a possibilidade de conhecer a campo, quando recebido na Embrapa da Amazônia Ocidental. Agradeço também a todos os funcionários da Embrapa, Campus Experimental do Rio Urubu, pelo suporte técnico e científico que me foi disponibilizado.

A Biopalma pelo fornecimento do óleo bruto de dendê utilizado como matéria-prima nesta pesquisa. A Biopar pelo fornecimento de reagentes e matérias-primas, e também pela contribuição em algumas análises.

Aos meus familiares, em especial a minha mãe Arziria Fiorio, meu pai Osmar Fiorio, meu irmão Thomas Fiorio e minha irmã Rosaine Fiorio, pelo apoio e base que foram fundamental para meu crescimento, sempre me apoiando e me dando forças para persistir. Também quero agradecer de maneira especial a Adair Galvan e Nelci Galvan, por terem me acolhido na sua residência como um membro da família.

A todos os meus colegas/amigos de laboratório: Talita Quessada, Bruna Gazzoni, Priscila F. P. da Veiga, Aroldo Salviato, Beatriz Devequi, Jonathan Baumi, Larissa Dorta, Milena Andrade, Caroline Milani, Giovana Ramos, Felipe Benatti, Flávia Zanutto pela amizade, apoio, conhecimento adquirido e pelos momentos de alegria que me foram proporcionados durante esses dois anos de permanência no LAFLURPE. Agradeço de maneira especial a minha amiga e aluna de iniciação científica Eloá Travaini Lopes, pelo companheirismo e disposição fundamental para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus queridos amigos: Flávia Caroline Bedin, Jéssica Fernanda Pereira Jaqueline Pereira, Beatriz Marim, Jéssica Naves, Freddy Zambrano, Juliane Orives, Ronaldo Maia Galdino, Diego Galvan, Maria Eduarda Zorzetto, Carlos Silva, Karina Angilelli, Rodolfo Coppo e Talita Fogaça pelo apoio, companheirismo e

momentos de descontração. Agradeço especialmente aos meus amigos/irmãos Matheus Bofinger, Eduardo Duarte e Fabiano Bueno pela amizade incondicional, pela oportunidade de troca de conhecimentos fundamentais para minha vida.

FIORIO, Jhonatan Luiz. **Otimização da síntese de ésteres metílicos e etílicos a partir de óleo de dendê**. 2014. 90 fls. Dissertação de Mestrado em Bioenergia – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

## RESUMO

Atualmente o óleo de soja é o mais utilizado para a produção de biodiesel, porém tem se buscado oleaginosas que possam suprir a demanda de óleo, dentre essas o dendê pode ser um possível substituto, devido ao rendimento em óleo ser superior ao da soja. Com o objetivo de obter ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo de dendê, foram conduzidas reações de transesterificação por metanólise e etanolise, utilizando catálise homogênea com metóxido de sódio ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) e etóxido de sódio ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ ), buscando a otimização das condições para obtenção de biodiesel atendendo às especificações da ANP resolução 14 de 11 de maio de 2012. Para escolha e combinação dos parâmetros da transesterificação foi utilizado planejamento experimental  $3^3$ , envolvendo três variáveis: razão molar álcool:triglicerídeo do óleo; tempo de reação e quantidade de catalisador em resposta ao rendimento de ésteres. O produto de cada reação de transesterificação foi tratado para purificação e depois submetido às análises físico-químicas de acordo com as normas vigentes no Brasil para caracterização do biodiesel. As melhores condições de rendimento em massa acima de 90% no caso de metanólise foram razão molar de metanol:óleo de 7,5:1; 1,0% de  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ; e tempo de reação igual a 90 min. No caso da etanolise, condição em que o rendimento atinge 89% em massa, foi a razão molar etanol:óleo de 9:1; 0,875% de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ ; e tempo de reação igual a 90 min. Os ésteres metílicos obtidos na condição otimizada foram submetidos aos ensaios para biodiesel e não atenderam ao padrão para teor de água ( $321,27 \text{ mg kg}^{-1}$ ), que foi superior ao do biodiesel comercial ( $200,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Os ésteres etílicos não atenderam à legislação quanto ao teor de água ( $335,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ), percentual de ésteres (80,2%) e glicerina livre (0,03%) enquanto os limites para o biodiesel comercial são de 96,5% para o percentual de ésteres e de 0,02% para glicerina livre.

**Palavras-chave:** Óleo de Palma. Transesterificação. Etanolise. Metanolise. Superfície de resposta.

FIORIO, Jhonatan Luiz. **Optimization of methyl and ethyl esters synthesis from palm oil**. 2014. 90 p. Dissertation (Master's Degree Dissertation) – State University of Londrina, Londrina, 2014.

## ABSTRACT

Currently soybean oil is the major raw material used for biodiesel production, however alternative oilseeds have been researched to satisfy the oil need, among which, palm is a promising crop, because of its higher oil yield. Aiming at methyl and ethyl esters obtention from palm oil, was synthesized by transesterification reactions performing the methanolysis and ethanolysis, under homogeneous basic catalysis, using sodium methoxide ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) and sodium ethoxide ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ ), aiming at the optimization of the biodiesel production process meeting the requirements of the ANP resolution 14, from May 11, 2012. Three variables molar ratio oil:alcohol; reaction time and catalyst amount, were optimized using an experimental design  $3^3$  as function of one response, mass yield. The transesterification reaction product was treated and characterized by current Brazilian standards. It was observed that the best conditions in order to obtain a mass yield above 90%, for methanolysis, was methanol:oil ratio of 7.5:1; 1.0 of  $\text{CH}_3\text{ONa}$  and reaction time of 90 min. For ethanolysis, the optimized conditions, where mass yield can achieve 89%, was molar ratio ethanol :oil of 9:1; 0.875% of  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  and 90 min of reaction. Methyl esters obtained under optimized conditions didn't meet the standard requirements regarding, water content ( $321.27 \text{ mg kg}^{-1}$ ), which was above the Brazilian Standards ( $200.0 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Ethyl esters didn't meet the requirements of the standards for water content ( $335,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ), esters content (80.2%) and free glycerol (0.03%), which for commercial biodiesel, are 96.5% for ester content and 0.02% for free glycerin.

**Key words:** Palm oil. Transesterification. Ethanolysis. Methanolysis. Response surface.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Reação de transesterificação empregando metanol .....	21
Figura 2 – Fluxograma de uma indústria de extração de óleo de dendê.....	26
Figura 3 – Consumo mundial de óleos vegetais.....	28
Figura 4 – Palmeira, cacho e frutas da variedade BRS Manicoré .....	29
Figura 5 – Caracterização biométrica dos frutos e sementes do dendê.....	32
Figura 6 – Aparato utilizado na esterificação.....	35
Figura 7 – Aparato empregado nas reações de transesterificação .....	38
Figura 8 – Gráfico de Pareto para a esterificação do óleo .....	47
Figura 9 – Condição otimizada das variáveis independentes para a esterificação do óleo .....	50
Figura 10 – Curvas de contorno da razão molar e do tempo para a esterificação do óleo .....	51
Figura 11 – Curvas de contorno da razão molar e do catalisador para a esterificação do óleo .....	51
Figura 12 – Curvas de contorno da tempo e do catalisador para a esterificação do óleo .....	52
Figura 13 – Gráfico de Pareto para o rendimento em massa do ésteres metílicos .....	55
Figura 14 – Condição otimizada das variáveis independentes para síntese de ésteres metílicos .....	59
Figura 15 – Superfície de resposta e curva de contorno razão molar e tempo para obtenção de ésteres metílicos.....	60
Figura 16 – Superfície de resposta e curva de contorno razão molar e catalisador para obtenção de ésteres metílicos .....	60
Figura 17 – Superfície de resposta e curva de contorno tempo e catalisador para obtenção de ésteres metílicos.....	60
Figura 18 - Gráfico de Pareto para o rendimento em massa do ésteres etílicos... .	64
Figura 19 – Condição otimizada das variáveis independentes para obtenção de ésteres etílicos .....	68

Figura 20 – Superfície de resposta e curva de contorno razão molar e tempo para obtenção de ésteres etílicos.....	68
Figura 21 – Superfície de resposta e curva de contorno razão molar e tempo para obtenção de ésteres etílicos.....	69
Figura 22 – Superfície de resposta e curva de contorno tempo e catalisador para obtenção de ésteres etílicos.....	69
Figura 23 – Cromatograma do produto de transesterificação dos ésteres metílicos .....	72
Figura 24 – Cromatograma do produto de transesterificação dos ésteres etílicos .....	72
Figura 25 – Espectro na região do infravermelho dos ésteres metílicos .....	73
Figura 26 – Espectro na região do infravermelho dos ésteres etílicos .....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens do biodiesel em relação ao diesel .....	16
Tabela 2 – Composição de ácidos graxos de algumas matérias-primas .....	20
Tabela 3 – Métodos utilizados nas análises físico-químicas do óleo de dendê .....	33
Tabela 4 – Planejamento fatorial $3^3$ para produção de biodiesel .....	34
Tabela 5 – Planejamento fatorial $3^3$ para síntese de ésteres .....	36
Tabela 6 – Parâmetros e seus respectivos métodos para a especificação do biodiesel .....	39
Tabela 7 – Caracterização biométrica dos frutos e das sementes de dendê da variedade BRS Manicoré .....	41
Tabela 8 – Análise físico-química do óleo de dendê utilizado nessa pesquisa .....	42
Tabela 9 – Matriz do planejamento fatorial $3^3$ da esterificação do óleo .....	45
Tabela 10 – Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para a acidez final após a esterificação .....	46
Tabela 11 – Coeficientes de Regressão para o índice de acidez do óleo submetido a esterificação .....	48
Tabela 12 – Análise de Variância do modelo matemático para a esterificação do óleo de dendê .....	49
Tabela 13 – Matriz de Planejamento fatorial $3^3$ para síntese de ésteres metílicos .....	53
Tabela 14 – Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente ao rendimento em ésteres metílicos .....	54
Tabela 15 – Coeficientes de Regressão para rendimento em ésteres metílicos .....	56
Tabela 16 – Análise de Variância do modelo matemático para obtenção de ésteres metílicos .....	58
Tabela 17 – Matriz de Planejamento fatorial $3^3$ para síntese de ésteres etílicos .....	62
Tabela 18 – Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente ao rendimento em massa de ésteres etílicos .....	63

Tabela 19 – Coeficientes de Regressão para o rendimento em ésteres etílicos .....	65
Tabela 20 – Análise de Variância do modelo matemático para rendimento de ésteres etílicos .....	67
Tabela 21 – Análises físico-químicas dos ésteres metílicos e etílicos .....	71
Tabela 22 – Ensaio físico-químico realizado com o produto da metanólise e da etanolise utilizando como matéria prima o mistura de óleo de soja com sebo bovino.....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AF	Amarelecimento fatal
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANOVA	Análise da Varinância
AOCS	American Oil Chemist's Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
CERU	Campo Experimental do Rio Urubu
CG	Cromatografia Gasosa
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
EN	European Normalisation
FID	Flame ionization detector
FT-IR	Infravermelho com transformada de Fourier (Fourier transform Infrared)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ISSO	International Organization for Standardization
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro SA
PROBIODIESEL	Programa de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1– Modelo matemático para o planejamento experimental da esterificação de Fischer dos ácidos graxos .....	34
Equação 2 – Modelo matemático para o planejamento experimental obtenção ésteres metílicos e etílicos .....	37
Equação 3 – Equação preditiva para a esterificação de Fischer dos ácidos graxos .....	48
Equação 4 – Equação preditiva para a obtenção dos ésteres metílicos .....	56
Equação 5 – Equação preditiva para a obtenção dos ésteres etílicos .....	65
Equação 6 – Determinação do índice de acidez .....	88
Equação 7 – Índice de saponificação .....	89
Equação 8 – Índice de iodo .....	90

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
2.1 BIODIESEL .....	16
2.1.1 Histórico .....	17
2.1.2 Definições e especificações .....	18
2.1.3 Matérias-primas para a produção de biodiesel.....	19
2.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	21
2.2.1 Fatores que afetam a reação de transesterificação .....	22
2.2.1.1 Catalisadores homogêneos .....	23
2.2.1.2 Catalisadores heterogêneos.....	24
2.3 DENDÊ .....	25
2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	29
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	31
3.1 OBJETIVO GERAL .....	31
3.1.1 Objetivos específicos .....	31
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	32
4.1 FRUTOS E SEMENTES DE DENDÊ .....	32
4.2 SOLVENTE E REAGENTES .....	32
4.3 MATÉRIA-PRIMA PARA BIODIESEL .....	33
4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER DOS ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE DENDÊ .....	33
4.4.1 Modelo matemático .....	34
4.4.2 Procedimento para a esterificação de Fischer dos ácidos graxos.....	35
4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO PRÉ- TRATADO DE DENDÊ .....	36
4.5.1 Modelo matemático .....	37
4.5.2 Procedimento para reação de transesterificação .....	37
4.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS .....	39
4.7.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	39

4.7.2 Cromatografia em fase gasosa .....	40
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
5.1 ANÁLISE BIOMÉTRICA.....	41
5.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE DENDÊ.....	41
5.3 ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER DOS ÁCIDOS GRAXOS .....	42
5.4 TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO PRÉ-TRATADO.....	53
5.4.1 Transesterificação utilizando metanol e metóxido de sódio .....	53
5.4.2 Transesterificação utilizando etanol e etóxido de sódio .....	62
5.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS .....	70
5.6 CROMATOGRAFIA DAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS .....	71
5.7 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	73
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>75</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>77</b>
<b>APÊNDICE – METANOLÍSE E ETANOLÍSE DE MISTURA DE ÓLEO DE SOJA COM SEBO BOVINO.....</b>	<b>86</b>
<b>ANEXO A - MÉTODOS EMPREGADOS NAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE DENDÊ.....</b>	<b>89</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A energia tem sido através da história a base do desenvolvimento das civilizações. Nos dias atuais são cada vez maiores as necessidades energéticas para a produção de alimentos, bens de consumo, de serviços, de produção, lazer e finalmente para promover o desenvolvimento econômico, social e cultural. É assim evidente a importância da energia não só no contexto das grandes nações industrializadas, mas principalmente naquelas em via de desenvolvimento, cujas necessidades energéticas são ainda mais dramáticas e prementes (PEREIRA, 2010).

Grande parte de toda a energia consumida no mundo é proveniente do petróleo, do carvão e do gás natural. Porém estas fontes já apresentam uma previsão de esgotamento futuro, tornando a procura por fontes alternativas de energia uma realidade cada vez mais relevante (CUNHA, 2008).

A utilização de fontes renováveis de energia que possam substituir os derivados de petróleo vem ganhando destaque. Além de possibilitar uma economia energética sustentável, as fontes renováveis constituem uma solução para minimizar problemas ambientais. É cada vez maior a presença dos recursos renováveis no mercado, já que apresentam custos similares ou menores que os derivados do petróleo, os quais devem se exaurir, e tem a vantagem de não prejudicar o meio ambiente.

Por ser um combustível renovável, biodegradável e não tóxico o biodiesel tem atraído interesse, podendo ser um possível substituinte do diesel ou mesmo um aditivo desse, pois tem propriedades semelhantes ao combustível derivado do petróleo. O caráter renovável do biodiesel está apoiado no fato de as matérias-primas utilizadas para a sua produção serem oriundas de fontes renováveis, isto é, de derivados de práticas agrícolas, ao contrário dos derivados de petróleo.

O biodiesel é resultante de uma reação de transesterificação que ocorre entre óleos vegetais e/ou gorduras animais com alcoóis, que dá origem a alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa.

Acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis à utilização de fontes renováveis, o Brasil introduziu o biodiesel na matriz energética nacional, estabelecendo percentuais mínimos da mistura de biodiesel ao diesel. No Brasil, a produção de biodiesel se adapta às safras produzidas em cada região.

Atualmente existem várias pesquisas analisando a produção de biodiesel a partir das mais variadas plantas como mamona, soja, dendê, milho, girassol, ou então com gorduras animais como sebo bovino e gordura de frango, entre outras.

O dendezeiro ou palma (*Elaeis guineensis*) é uma matéria-prima de destaque devido ao seu alto teor de óleo. O dendê é uma palmeira de origem africana, introduzida no Brasil com a chegada dos escravos. Os principais produtos extraídos do dendezeiro são o óleo de dendê, obtido do mesocarpo (polpa), e o óleo de palmiste, retirado da amêndoa. A maior parte do óleo dessa planta provém do mesocarpo, o qual pode conter mais de 90% do peso seco. O óleo de dendê, dentre os óleos vegetais, é o que possui maior potencial como matéria prima para produção de biodiesel, devido à alta produtividade da planta e elevada quantidade de óleo presente nos frutos.

Tendo em vista a intensa busca por combustíveis renováveis, o presente trabalho busca a otimização da síntese de ésteres metílicos e etílicos, oriundos da transesterificação de óleo de dendê, sendo empregado como catalisadores o metóxido de sódio, na metanólise, e o etóxido de sódio na etanólise, além de visar a caracterização físico-química e da qualidade do biodiesel gerado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível que pode ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo, produzido a partir de fontes alternativas como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para a cocção de alimentos ou frituras. É um combustível supostamente mais favorável ao meio ambiente, em comparação ao diesel por ser: biodegradável, não tóxico e contribuir no balanço de CO<sub>2</sub> na atmosfera (GANESAN et al., 2009; PAPONG et al., 2010).

Essa contribuição ambiental é devida ao fato de que, durante a queima do biodiesel, o gás carbônico liberado, pode ser absorvido durante a fase de crescimento das próprias plantas oleaginosas utilizadas para a obtenção dos óleos vegetais, favorecendo então, a fixação do carbono atmosférico como matéria orgânica, e promovendo a diminuição de CO<sub>2</sub> na atmosfera, o que reduziria o aquecimento global. Além disso, na composição do biodiesel não se encontram substâncias químicas aromáticas, o que leva a uma redução na produção de compostos carcinogênicos, mesmo que as emissões de óxido de nitrogênio sejam consideradas maiores (GERPEN, 2005; NARASIMHARAO et al., 2007). Na Tabela 1 estão apresentadas algumas das vantagens do biodiesel em relação ao diesel.

Tabela 1 - Vantagens do biodiesel em relação ao diesel

Ambientais	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Livre de enxofre e aromáticos;</li> <li>• Caráter renovável e biodegradável;</li> <li>• Reduz as emissões de material particulado, monóxido de carbono;</li> <li>• Possibilita o aproveitamento de óleos já utilizados em frituras.</li> </ul>
Econômicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduz a dependência do óleo diesel importado;</li> <li>• Possibilita o fortalecimento do agronegócio;</li> <li>• Induz um desenvolvimento regional sustentado;</li> </ul>
Sociais	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gera empregos diretos e indiretos em áreas rurais;</li> <li>• Contribui para a fixação do homem no campo</li> </ul>

**Fonte:** COSTA NETO et al. (2000); PARENTE et al. (2003).

Quimicamente o biodiesel é definido como um composto constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, tendo como principais matérias-primas os óleos vegetais e as gorduras animais. É um combustível com propriedades similares às do diesel derivado de petróleo (número de cetano, viscosidade, massa molecular, densidade, etc.), já que as moléculas que o compõem possuem cadeias longas de carbono, as quais se assemelham com às cadeias de carbono presentes nas moléculas do diesel de petróleo, eliminando a necessidade de adaptações nos motores a diesel atuais (AHMAD et al., 2011; DEMIRBAS, 2009).

A principal reação química de obtenção do biodiesel é a de transesterificação, que ocorre com um óleo vegetal na presença de um álcool de cadeia curta. Esta reação é promovida por um catalisador ácido ou básico, o qual é empregado para reduzir o tempo. Um excesso do álcool se faz necessário para deslocar o equilíbrio no sentido da formação de produtos. O processo gera dois produtos: ésteres e glicerina, sendo este último produto bastante valorizado no mercado de sabões (SHAHID; JAMAL, 2011).

### 2.1.1 Histórico

Rudolf Diesel, no início do século XX, iniciou experiências com diferentes óleos vegetais como combustível para motores construídos inicialmente para utilizar somente combustível mineral. Além disso, Diesel relatou em vários estudos a possibilidade de obter energia renovável de produtos agrícolas, como alternativa a uma futura diminuição das reservas minerais. Entretanto, fatores geopolíticos e econômicos envolvendo o petróleo estabeleceram a preferência desta fonte de energia e seus derivados, para alimentação dos motores a combustão. Outro fator se deve à queima dos óleos vegetais direta em motores possuir o inconveniente de ser incompleta e haver a formação de depósitos no motor, bem como o mal cheiro devido à formação de acroleína, nociva à saúde (MA; HANNA, 1999; NARASIMHARAO et al., 2007; SIVASAMY et al., 2009).

No Brasil, as primeiras pesquisas, documentadas, sobre a obtenção e consumo de biodiesel foram desenvolvidas no final do século XIX, no Núcleo de Fontes Não Convencionais de Energia, criado na Universidade Federal do Ceará. Foram empregadas diversas matérias-primas na produção de biodiesel,

principalmente os óleos de soja, babaçu, amendoim, algodão, colza, girassol e dendê. Estas oleaginosas foram estudadas devido à possibilidade de cultivo no Brasil (CÉSAR; BATALHA, 2010).

### 2.1.2 Definições e especificações

No Brasil, a produção de biodiesel só começou a ser considerada uma tecnológica fundamental após a portaria nº 702, de 30 de outubro de 2002, do Ministério da Ciência e Tecnologia, que instituiu o Programa de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel – PROBIODIESEL, buscando promover seu desenvolvimento científico e tecnológico a partir de ésteres de óleos vegetais puros e/ou residuais (POUSA et al., 2007).

Em janeiro de 2005, pela lei nº 11.097 de 13 de janeiro o biodiesel foi oficialmente inserido como um aditivo na matriz energética brasileira, ficando estipulada a obrigatoriedade de adição mínima de 5% em volume de biodiesel ao óleo mineral comercializado no país, a partir de 2013. Porém, a adição de 5% de biodiesel ao diesel comercializado foi antecipada, tendo vigência em janeiro de 2010 (BERGMANN et al., 2013).

Com o advento desta lei, as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura diesel-biodiesel no país, passaram a ser fiscalizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que passou então a regular e fiscalizar (PIPPO-ALONSO et al., 2013).

Atualmente a legislação vigente, Resolução ANP nº 14 de 11 de maio de 2012, regulamenta biocombustível como sendo: “Combustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”. E para o biodiesel, a definição na mesma lei foi: “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de óleos vegetais ou gordura animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4 de 2012 (ANP, 2012; PADULA et al., 2012).

Outro incentivo dado pelo governo brasileiro com fins de promover a inclusão social e o desenvolvimento dos trabalhadores rurais através da produção do

biodiesel, foi mais recentemente, a criação, pelo ministério de desenvolvimento agrário, do selo combustível social, fornecido a produtores e projetos de produção de biodiesel. Este selo é concedido a produtores que adquirem parte das matérias-primas da agricultura familiar, e como contrapartida o produtor ganha o direito de ter benefícios nas políticas públicas voltadas para o setor, tais como o acesso livre à participação nos leilões de biodiesel (POUSA et al., 2007; UBRABIO, 2010; PADULA et al., 2012).

### 2.1.3 Matérias-primas para a produção de biodiesel

As principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais, gorduras animais e os óleos e gorduras residuais provenientes de frituras (PINTO et al., 2005).

Para a escolha da matéria-prima a ser utilizada no processo de transesterificação leva-se em consideração o teor de óleo da oleaginosa, o conhecimento que se tem da cultura e a boa produtividade. Atualmente a maior parte da matéria-prima provém do óleo de soja, devido aos conhecimentos acumulados sobre o seu cultivo, ao grau de desenvolvimento dos processos de extração do óleo e ao uso dos subprodutos gerados no esmagamento do grão (ONG et al., 2011; CÉSAR et al., 2013).

Para atender aos diferentes aspectos econômicos, sociais e de produção, a matéria-prima escolhida como fonte para a produção de biodiesel deve estar de acordo com a disponibilidade de cada região ou país. No Brasil, a produção de biodiesel se adapta às safras disponíveis em cada região. No norte do país as culturas de maior abundância para este fim são dendê e soja; no nordeste, dendê, babaçu, soja, mamona e algodão; no centro oeste, a soja, algodão, mamona e girassol; no sudeste, soja, mamona, algodão e girassol e no sul, soja, girassol, colza e algodão (PINTO et al., 2005).

Os óleos e gorduras são triglicerídeos ou triacilgliceróis. Os triglicerídeos são triésteres provenientes de esterificações de ácidos graxos com glicerol ou 1,2,3-triidroxipropano. Os ésteres monoalquílicos, por sua vez, são provenientes da reação de transesterificação do triglicerídeo com um álcool de cadeia curta. O peso molecular dos triacilgliceróis é cerca de três vezes maior que do óleo

diesel; já os ésteres monoalquílicos apresentam peso molecular e propriedades físico-químicas semelhantes às do óleo diesel (MA; HANNA, 1999; SHAHID; JAMAL, 2011).

São insolúveis em água (hidrofóbicos), mas solúveis em solventes orgânicos. As propriedades físicas dos óleos dependem da estrutura e distribuição dos ácidos graxos presentes. À temperatura ambiente, a diferença reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos, já que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% da massa molecular dos seus triacilgliceróis. As gorduras são constituídas por misturas de triacilgliceróis que contêm quantidades de grupos acila saturados maiores do que a de insaturados, podendo essas insaturações, serem denominadas mono-, di-, tri- e poli-insaturados (LAM et al., 2010; DEMIRBAS, 2009)

Assim, as características do biodiesel a ser produzido são influenciadas diretamente pelas características da matéria-prima a ser transesterificada. A Tabela 2 apresenta a composição de ácidos graxos de algumas das principais matérias-primas empregadas na produção de biodiesel.

Tabela 2 - Composição de ácidos graxos de algumas matérias-primas

<b>Óleo vegetal</b>	<b>Palmitico (%)</b>	<b>Estearico (%)</b>	<b>Oléico (%)</b>	<b>Linoléico (%)</b>
Soja	14	4	24	54
Dendê	41	5	42	10
Girassol	6	4	24	63
Sebo bovino	25	30	40	2

Fonte: MA; HANNA (1999).

Existem ainda, em concentrações variáveis, ácidos graxos livres, fosfoglicerídeos, sacaroglicerídeos, esfingolipídios, álcoois superiores e os seus ésteres e éteres, esteróis, hidrocarbonetos, pigmentos, lipovitaminas, antioxidantes e compostos aromáticos (MILINSK, 2007).

## 1 INTRODUÇÃO

A energia tem sido através da história a base do desenvolvimento das civilizações. Nos dias atuais são cada vez maiores as necessidades energéticas para a produção de alimentos, bens de consumo, de serviços, de produção, lazer e finalmente para promover o desenvolvimento econômico, social e cultural. É assim evidente a importância da energia não só no contexto das grandes nações industrializadas, mas principalmente naquelas em via de desenvolvimento, cujas necessidades energéticas são ainda mais dramáticas e prementes (PEREIRA, 2010).

Grande parte de toda a energia consumida no mundo é proveniente do petróleo, do carvão e do gás natural. Porém estas fontes já apresentam uma previsão de esgotamento futuro, tornando a procura por fontes alternativas de energia uma realidade cada vez mais relevante (CUNHA, 2008).

A utilização de fontes renováveis de energia que possam substituir os derivados de petróleo vem ganhando destaque. Além de possibilitar uma economia energética sustentável, as fontes renováveis constituem uma solução para minimizar problemas ambientais. É cada vez maior a presença dos recursos renováveis no mercado, já que apresentam custos similares ou menores que os derivados do petróleo, os quais devem se exaurir, e tem a vantagem de não prejudicar o meio ambiente.

Por ser um combustível renovável, biodegradável e não tóxico o biodiesel tem atraído interesse, podendo ser um possível substituinte do diesel ou mesmo um aditivo desse, pois tem propriedades semelhantes ao combustível derivado do petróleo. O caráter renovável do biodiesel está apoiado no fato de as matérias-primas utilizadas para a sua produção serem oriundas de fontes renováveis, isto é, de derivados de práticas agrícolas, ao contrário dos derivados de petróleo.

O biodiesel é resultante de uma reação de transesterificação que ocorre entre óleos vegetais e/ou gorduras animais com alcoóis, que dá origem a alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa.

Acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis à utilização de fontes renováveis, o Brasil introduziu o biodiesel na matriz energética

nacional, estabelecendo percentuais mínimos da mistura de biodiesel ao diesel. No Brasil, a produção de biodiesel se adapta às safras produzidas em cada região. Atualmente existem várias pesquisas analisando a produção de biodiesel a partir das mais variadas plantas como mamona, soja, dendê, milho, girassol, ou então com gorduras animais como sebo bovino e gordura de frango, entre outras.

O dendezeiro ou palma (*Elaeis guineensis*) é uma matéria-prima de destaque devido ao seu alto teor de óleo. O dendê é uma palmeira de origem africana, introduzida no Brasil com a chegada dos escravos. Os principais produtos extraídos do dendezeiro são o óleo de dendê, obtido do mesocarpo (polpa), e o óleo de palmiste, retirado da amêndoa. A maior parte do óleo dessa planta provém do mesocarpo, o qual pode conter mais de 90% do peso seco. O óleo de dendê, dentre os óleos vegetais, é o que possui maior potencial como matéria prima para produção de biodiesel, devido à alta produtividade da planta e elevada quantidade de óleo presente nos frutos.

Tendo em vista a intensa busca por combustíveis renováveis, o presente trabalho busca a otimização da síntese de ésteres metílicos e etílicos, oriundos da transesterificação de óleo de dendê, sendo empregado como catalisadores o metóxido de sódio, na metanólise, e o etóxido de sódio na etanólise, além de visar a caracterização físico-química e da qualidade do biodiesel gerado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIODIESEL

O biodiesel, é um biocombustível que pode ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo, produzido a partir de fontes alternativas como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para a cocção de alimentos ou frituras. É um combustível supostamente mais favorável ao meio ambiente, em comparação ao diesel por ser: biodegradável, não tóxico e contribuir no balanço de CO<sub>2</sub> na atmosfera (GANESAN et al., 2009; PAPONG et al., 2010).

Essa contribuição ambiental é devida ao fato de que, durante a queima do biodiesel, o gás carbônico liberado, pode ser absorvido durante a fase de crescimento das próprias plantas oleaginosas utilizadas para a obtenção dos óleos vegetais, favorecendo então, a fixação do carbono atmosférico como matéria orgânica, e promovendo a diminuição de CO<sub>2</sub> na atmosfera, o que reduziria o aquecimento global. Além disso, na composição do biodiesel não se encontram substâncias químicas aromáticas, o que leva a uma redução na produção de compostos carcinogênicos, mesmo que as emissões de óxido de nitrogênio sejam consideradas maiores (GERPEN, 2005; NARASIMHARAO et al., 2007). Na Tabela 1 estão apresentadas algumas das vantagens do biodiesel em relação ao diesel.

Tabela 1 - Vantagens do biodiesel em relação ao diesel

Ambientais	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Livre de enxofre e aromáticos;</li> <li>• Caráter renovável e biodegradável;</li> <li>• Reduz as emissões de material particulado, monóxido de carbono;</li> <li>• Possibilita o aproveitamento de óleos já utilizados em frituras.</li> </ul>
Econômicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduz a dependência do óleo diesel importado;</li> <li>• Possibilita o fortalecimento do agronegócio;</li> <li>• Induz um desenvolvimento regional sustentado;</li> </ul>
Sociais	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gera empregos diretos e indiretos em áreas rurais;</li> <li>• Contribui para a fixação do homem no campo</li> </ul>

**Fonte:** COSTA NETO et al. (2000); PARENTE et al. (2003).

Quimicamente o biodiesel é definido como um composto constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, tendo como principais matérias-primas os óleos vegetais e as gorduras animais. É um combustível com propriedades similares às do diesel derivado de petróleo (número de cetano, viscosidade, massa molecular, densidade, etc.), já que as moléculas que o compõem possuem cadeias longas de carbono, as quais se assemelham com às cadeias de carbono presentes nas moléculas do diesel de petróleo, eliminando a necessidade de adaptações nos motores a diesel atuais (AHMAD et al., 2011; DEMIRBAS, 2009).

A principal reação química de obtenção do biodiesel é a de transesterificação, que ocorre com um óleo vegetal na presença de um álcool de cadeia curta. Esta reação é promovida por um catalisador ácido ou básico, o qual é empregado para reduzir o tempo. Um excesso do álcool se faz necessário para deslocar o equilíbrio no sentido da formação de produtos. O processo gera dois produtos: ésteres e glicerina, sendo este último produto bastante valorizado no mercado de sabões (SHAHID; JAMAL, 2011).

### 2.1.1 Histórico

Rudolf Diesel, no início do século XX, iniciou experiências com diferentes óleos vegetais como combustível para motores construídos inicialmente para utilizar somente combustível mineral. Além disso, Diesel relatou em vários estudos a possibilidade de obter energia renovável de produtos agrícolas, como alternativa a uma futura diminuição das reservas minerais. Entretanto, fatores geopolíticos e econômicos envolvendo o petróleo estabeleceram a preferência desta fonte de energia e seus derivados, para alimentação dos motores a combustão. Outros fator se deve à queima dos óleos vegetais direta em motores possuir o inconveniente de ser incompleta e haver a formação de depósitos no motor, bem como o mal cheiro devido à formação de acroleína, nociva à saúde (MA; HANNA, 1999; NARASIMHARAO et al., 2007; SIVASAMY et al., 2009).

No Brasil, as primeiras pesquisas, documentadas, sobre a obtenção e consumo de biodiesel foram desenvolvidas no final do século XIX, no Núcleo de Fontes Não Convencionais de Energia, criado na Universidade Federal do Ceará.

Foram empregadas diversas matérias-primas na produção de biodiesel, principalmente os óleos de soja, babaçu, amendoim, algodão, colza, girassol e dendê. Estas oleaginosas foram estudadas devido à possibilidade de cultivo no Brasil (CÉSAR; BATALHA, 2010).

### 2.1.2 Definições e especificações

No Brasil, a produção de biodiesel só começou a ser considerada uma tecnológica fundamental após a portaria nº 702, de 30 de outubro de 2002, do Ministério da Ciência e Tecnologia, que instituiu o Programa de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel – PROBIODIESEL, buscando promover seu desenvolvimento científico e tecnológico a partir de ésteres de óleos vegetais puros e/ou residuais (POUSA et al., 2007).

Em janeiro de 2005, pela lei nº 11.097 de 13 de janeiro o biodiesel foi oficialmente inserido como um aditivo na matriz energética brasileira, ficando estipulada a obrigatoriedade de adição mínima de 5% em volume de biodiesel ao óleo mineral comercializado no país, a partir de 2013. Porém, a adição de 5% de biodiesel ao diesel comercializado foi antecipada, tendo vigência em janeiro de 2010 (BERGMANN et al., 2013).

Com o advento desta lei, as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura diesel-biodiesel no país, passaram a ser fiscalizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que passou então a regular e fiscalizar (PIPPO-ALONSO et al., 2013).

Atualmente a legislação vigente, Resolução ANP nº 14 de 11 de maio de 2012, regulamenta biocombustível como sendo: “Combustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”. E para o biodiesel, a definição na mesma lei foi: “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de óleos vegetais ou gordura animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4 de 2012 (ANP, 2012; PADULA et al., 2012).

Outro incentivo dado pelo governo brasileiro com fins de promover a inclusão social e o desenvolvimento dos trabalhadores rurais através da produção do biodiesel, foi mais recentemente, a criação, pelo ministério de desenvolvimento agrário, do selo combustível social, fornecido a produtores e projetos de produção de biodiesel. Este selo é concedido a produtores que adquirem parte das matérias-primas da agricultura familiar, e como contrapartida o produtor ganha o direito de ter benefícios nas políticas públicas voltadas para o setor, tais como o acesso livre à participação nos leilões de biodiesel (POUSA et al., 2007; UBRABIO, 2010; PADULA et al., 2012).

### 2.1.3 Matérias-primas para a produção de biodiesel

As principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais, gorduras animais e os óleos e gorduras residuais provenientes de frituras (PINTO et al., 2005).

Para a escolha da matéria-prima a ser utilizada no processo de transesterificação leva-se em consideração o teor de óleo da oleaginosa, o conhecimento que se tem da cultura e a boa produtividade. Atualmente a maior parte da matéria-prima provém do óleo de soja, devido aos conhecimentos acumulados sobre o seu cultivo, ao grau de desenvolvimento dos processos de extração do óleo e ao uso dos subprodutos gerados no esmagamento do grão (ONG et al., 2011; CÉSAR et al., 2013).

Para atender aos diferentes aspectos econômicos, sociais e de produção, a matéria-prima escolhida como fonte para a produção de biodiesel deve estar de acordo com a disponibilidade de cada região ou país. No Brasil, a produção de biodiesel se adapta às safras disponíveis em cada região. No norte do país as culturas de maior abundância para este fim são dendê e soja; no nordeste, dendê, babaçu, soja, mamona e algodão; no centro oeste, a soja, algodão, mamona e girassol; no sudeste, soja, mamona, algodão e girassol e no sul, soja, girassol, colza e algodão (PINTO et al., 2005).

Os óleos e gorduras são triglicerídeos ou triacilgliceróis. Os triglicerídeos são triésteres provenientes de esterificações de ácidos graxos com glicerol ou 1,2,3-triidroxipropano. Os ésteres monoalquílicos, por sua vez, são provenientes da reação de transesterificação do triglicerídeo com um álcool de

cadeia curta. O peso molecular dos triacilgliceróis é cerca de três vezes maior que do óleo diesel; já os ésteres monoalquílicos apresentam peso molecular e propriedades físico-químicas semelhantes às do óleo diesel (MA; HANNA, 1999; SHAHID; JAMAL, 2011).

São insolúveis em água (hidrofóbicos), mas solúveis em solventes orgânicos. As propriedades físicas dos óleos dependem da estrutura e distribuição dos ácidos graxos presentes. À temperatura ambiente, a diferença reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos, já que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% da massa molecular dos seus triacilgliceróis. As gorduras são constituídas por misturas de triacilgliceróis que contêm quantidades de grupos acila saturados maiores do que a de insaturados, podendo essas insaturações, serem denominadas mono-, di-, tri- e poli-insaturados (LAM et al., 2010; DEMIRBAS, 2009)

Assim, as características do biodiesel a ser produzido são influenciadas diretamente pelas características da matéria-prima a ser transesterificada. A Tabela 2 apresenta a composição de ácidos graxos de algumas das principais matérias-primas empregadas na produção de biodiesel.

Tabela 2 - Composição de ácidos graxos de algumas matérias-primas

<b>Óleo vegetal</b>	<b>Palmítico (%)</b>	<b>Esteárico (%)</b>	<b>Oléico (%)</b>	<b>Linoléico (%)</b>
Soja	14	4	24	54
Dendê	41	5	42	10
Girassol	6	4	24	63
Sebo bovino	25	30	40	2

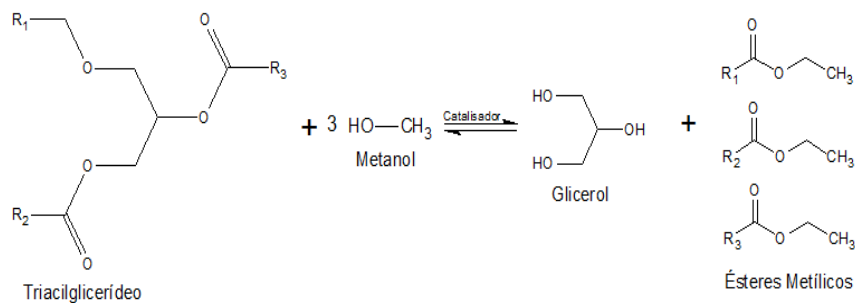
Fonte: MA; HANNA (1999).

Existem ainda, em concentrações variáveis, ácidos graxos livres, fosfoglicerídeos, sacaroglicerídeos, esfingolipídios, álcoois superiores e os seus ésteres e éteres, esteróis, hidrocarbonetos, pigmentos, lipovitaminas, antioxidantes e compostos aromáticos (MILINSK, 2007).

## 2.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Na transesterificação as moléculas de triacilglicerídeo (ou ácidos graxos livres, no caso da esterificação), reagem com álcoois, como etanol e metanol, na presença de um catalisador, para formar os mono-alquilésteres, mistura de ésteres e glicerina (coproduto da reação). No caso da esterificação, formam-se mono-alquilésteres e água e aumenta a volatilidade. A estequiometria da reação indica a necessidade de 3 moles de álcool para reagir com um mol de triacilglicerídeo (3:1), formando 3 moles de alquil-éster e 1 mol de glicerol. A Figura 1 apresenta a reação de transesterificação empregando o metanol como álcool (ABBASZADEH et al., 2012; BANERJEE; CHAKRABORTY, 2009).

Figura 1 – Reação de transesterificação empregando metanol



Fonte: Adaptado de MEHER et al. (2006).

A transesterificação ou alcóólise tem sido o método mais adequado para a produção de biodiesel, pois a partir dele é possível diminuir consideravelmente os problemas associados à combustão de óleos vegetais in natura, tais como a baixa qualidade de ignição, ponto de fluidez elevado e altos índices de viscosidade e massa específica, gerando um biocombustível bastante semelhante ao óleo diesel convencional (YUSUF et al., 2011; HAMEED et al., 2009; SUPPALAKPANYA et al., 2011).

No mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos em meio alcalino, a espécie ativa é um alcóxido, o qual é formado pela reação do álcool com a base. No caso dos catalisadores básicos como hidróxidos de sódio e potássio, a espécie formada juntamente com o alcóxido é a água, isso posteriormente poderá levar a reações secundárias de hidrólise e saponificação. Por

isso os alcóxidos de sódio e potássio são mais indicados, pois melhores rendimentos são sempre encontrados. Então, uma carbonila sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, formando um intermediário tetraédrico. A partir de um rearranjo deste intermediário formam-se o éster e o ânion, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base, regenera a base de partida e produz, neste caso, um diglicerídeo. Reações similares irão ocorrer com os diglicerídeos formados, produzindo monoglicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina. Ao final da reação será possível notar duas fases distintas, a fase inferior será a glicerina e a fase superior será uma mistura de álcool e ésteres (DEMIRBAS, 2009; MEHER et al., 2006)

A mistura típica do produto da reação de transesterificação contém ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos, glicerina, álcool e catalisador, em várias concentrações. Um dos principais problemas associados quando a reação de transesterificação é incompleta é a elevada quantidade de glicerina no combustível, que pode causar problemas durante o armazenamento ou no motor, devido à separação da glicerina, ou pode criar problemas no sistema de injeção e aumentar a emissão de aldeídos. Além disso, uma alta quantidade de triglicerídeos não reagidos pode causar a formação de depósitos no motor (CHENG; TIMILSINA, 2011; MEHER et al., 2006).

### 2.2.1 Fatores que afetam a reação de transesterificação

Os principais fatores que influenciam a reação de transesterificação são: matéria-prima empregada, tipo de álcool e catalisador, e tempo de reação.

Com relação ao tipo de álcool empregado, a reação de transesterificação pode ocorrer na presença de vários tipos de álcoois de cadeia curta como o metanol, etanol, propanol, butanol, entre outros. A dificuldade do emprego de álcoois de cadeia longa na transesterificação reside, principalmente, na formação de emulsões e sabão, que comprometem as etapas posteriores de purificação. Além disso, seus altos custos os tornam inviáveis economicamente (MA; HANNA, 1999;)

Atualmente os álcoois mais comumente utilizados são o metanol e o etanol. A produção de biodiesel por via metílica está consolidada em virtude das características físico-químicas do metanol, como cadeia curta e polaridade, e pela

menor dificuldade na separação das fases dos produtos da reação de transesterificação, porém o metanol é um produto tóxico derivado do petróleo (BANERJEE; CHAKRABORTY, 2009; DEMIRBAS, 2009).

No Brasil, a transesterificação via rota etílica é atrativa devido à grande oferta do etanol. Sob o ponto de vista ambiental, o uso de etanol leva vantagem sobre o emprego do metanol, por ser produzido a partir da biomassa. Além disso o metanol tem que ser importado. No entanto a produção dos ésteres etílicos (derivados do etanol) é um pouco mais complexa que a dos ésteres metílicos (derivados do metanol), exigindo maiores quantidades de álcool e a purificação dos ésteres é dificultada pela formação de emulsões estáveis (SOUZA et al., 2012).

O tempo de reação é outra variável importante, pois a transesterificação é um processo reversível e o equilíbrio reacional pode acontecer em tempos variáveis. Destaca-se ainda outros fatores importantes tais como, a umidade e o teor de ácidos graxos livres. A presença de umidade provoca a hidrólise dos ésteres monoalquílicos na transesterificação e os ácidos carboxílicos, produtos da hidrólise, reagem com o catalisador alcalino formando sabão (BRANDÃO, 2007; MEHER et al., 2006)

Outra variável a ser avaliada para essa reação é o tipo de catalisador. A catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante, no meio industrial para a produção de biodiesel, devido a sua rapidez e facilidade, que torna esta opção economicamente viável (ATADASHI et al., 2011).

#### 2.2.1.1 Catalisadores homogêneos

Podem ser empregados catalisadores básicos ou ácidos. Os catalisadores alcalinos são mais utilizados que os ácidos, porque as reações catalisadas por ácidos requerem maiores quantidades de álcool, tempos reacionais elevados e temperatura em torno de 70 °C. Os catalisadores básicos mais usados são os hidróxidos de sódio e de potássio. A quantidade de catalisador adicionada é extremamente importante, pois dependendo da sua origem e do estado de conservação do óleo, boa parte do catalisador pode ser consumida por ácidos graxos livres desfavorecendo a transesterificação com a formação de sabão, o que diminui consideravelmente o rendimento da reação principal para níveis inferiores a

90 %, principalmente quando a concentração de ácidos graxos livres é superior a 1 % (NARASIMHARAO et al., 2007; ABBASZAADEH et al., 2012).

Os alcóxidos metálicos são bastante ativos e em proporções baixas fornecem rendimentos em ésteres alquílicos de até 98%, destacando-se entre esses o metóxido de sódio. Os maiores rendimentos são atribuídos às baixas perdas de ésteres por saponificação e por solubilização no glicerol. Um inconveniente destes catalisadores é a dificuldade de manipulação devido à grande higroscopia e ao alto custo (PINTO et al., 2005; SHAHID; JAMAL, 2011).

A catálise ácida é empregada quando a matéria-prima utilizada apresenta elevado teor de ácidos graxos livres, sendo uma alternativa interessante para a obtenção de ésteres monoalquílicos. O catalisador ácido mais comumente empregado é o ácido sulfúrico, porém, a velocidade da reação ainda é muito lenta quando comparada ao uso de um catalisador alcalino (SIVASAMY et al., 2009; ABBASZAADEH et al., 2012; LAM et al., 2010).

#### 2.2.1.2 Catalisadores heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos vêm sendo largamente estudados como catalisadores da reação de transesterificação de triglicerídeos. Esse tipo de catalisador tem a vantagem em relação ao homogêneos da facilidade de separação do catalisador do meio reacional e a possibilidade de reutilização deste catalisador, o que resulta em benefícios técnicos, econômicos e ambientais. Outro ponto importante a ser considerado é que alguns óleos e gorduras que podem ser utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel, como os óleos residuais de frituras e a gordura animal, têm altos teores de ácidos graxos livres, o que dificulta a síntese do biodiesel via catálise básica homogênea, pois estes ácidos precisam, primeiramente, serem neutralizados (LAM et al., 2010; PINTO et al., 2005; SHAHID; JAMAL, 2011).

Por outro lado, os sistemas de catálise heterogênea podem apresentar problemas de transferência de massa, sobretudo em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular (SIVASAMY et al., 2009).

### 2.3 DENDÊ

O dendê (*Elaeis guineensis*) é uma palmeira de origem africana que chegou ao Brasil no século XVI e se adaptou ao litoral do sul da Bahia. Dos seus frutos são extraídos dois tipos de óleo: o de palma ou dendê, retirado da polpa ou mesocarpo; e o de palmiste, retirado da amêndoa ou endosperma. Além desses óleos, obtém-se também a torta de palmiste como coproduto resultante do processo de extração do óleo de palmiste. Entre as oleaginosas cultivadas, o dendezeiro é a planta que apresenta a maior produtividade de óleo por área cultivada, produzindo, em média, 10 vezes mais óleo do que a soja. Em condições ecológicas mais favoráveis, chega a produzir 8 ton de óleo por hectare por ano (BOONS; MENDOZA, 2010; MEKHILEF et al., 2011; ONG et al., 2012).

Dentre os fatores climáticos mais importantes para o desenvolvimento da cultura podemos citar a exigência com chuvas em torno de 2.500 mm/ano; sendo que meses com precipitação menor que 150 mm devem ser complementados com irrigação. A insolação é um fator decisivo para a cultura dada a sua intensa atividade fotossintética, exigindo 2.000 horas de luz bem distribuídas ao longo do ano; não se recomendando cultivar em locais com precipitação inferior a 1.500 mm. A cultura requer temperatura entre 25 e 27° C (limite entre 24 e 32° C) sem ocorrência de temperaturas menores que 19° C por longos períodos. A umidade relativa deve estar entre 75 e 90% (ONG et al., 2011).

Entre as variedades existentes, a *Dura* é predominante nas áreas de dendezeiros. Essa variedade apresenta grande capacidade de adaptação às condições agroclimáticas regionais, com boa resistência a pragas e doenças, rusticidade no convívio com ervas daninhas e práticas adotadas, além de apresentar a capacidade de produzir com idade acima de 40 anos. O tamanho do coco é maior, o que aumenta o rendimento da extração de óleo de palmiste. Entretanto, esta variedade apresenta baixa produtividade por hectare (entre 4 a 6 ton/ha.ano) e baixo rendimento na produção de óleo (em torno de 16%), se comparada a outras variedades, como a *Tenera* (SANDE, 2002).

A variedade *Tenera* (híbrido do cruzamento entre as espécies *Dura* e *Psifera*) é amplamente cultivada em todos os países produtores por possuir características genéticas que permitem produtividade de até 30 ton/ha/ano e rendimentos muito superiores na produção de óleo (em torno de 22%). A variedade

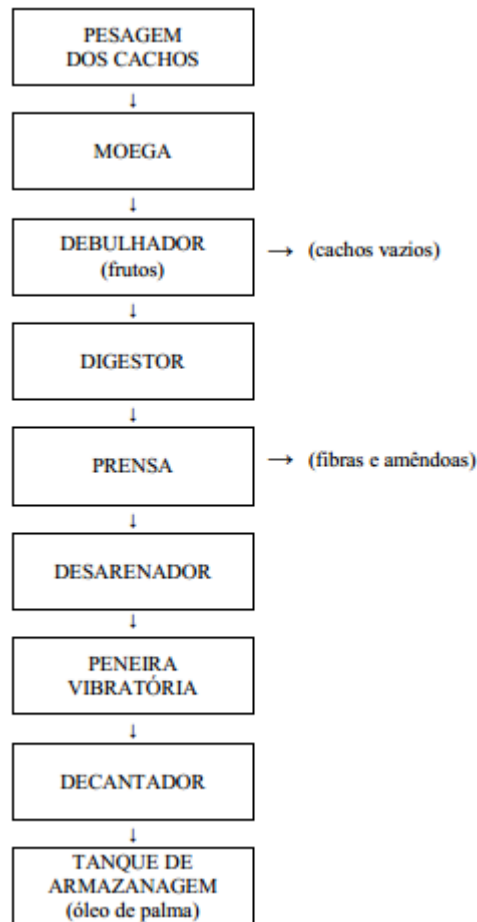
tem vida econômica entre 20 e 30 anos e é exigente em nutrição, controle de ervas daninhas e pragas, bem como práticas culturais como colheita e poda, para responder bem em produtividade (AZEVEDO, 2005; SANDE, 2002).

No Brasil, o dendezeiro apresenta bons níveis de adaptação aos solos pobres da Amazônia. Os solos devem ser planos, evitando-se declividade acima de 10%; solos de textura média a argilosa, profundos, bem drenados e sem compactação até 1,50 m de profundidade; solos com pH entre 4 e 6 são adequados para o crescimento normal da cultura (VENTURIERI, 2011; CÉSAR et al., 2013).

Um estudo da CONAB e IBGE, realizado em 2004, apontou o dendê como uma das oleaginosas que apresentava melhores estimativas sobre o impacto dos futuros aumentos na proporção de adição do biodiesel ao diesel no país, e também na utilização para fins alimentícios (ROCHA, 2012).

A produção nacional de dendê atual equivale a 0,1% da mundial, hoje estimada em 25 milhões de toneladas. O Pará é o principal estado produtor, com produtividade média de 3,32 toneladas por hectare e possui 69 mil hectares plantados com dendezeiro. O maior produtor é o Grupo Agropalma, no Pará, composto por cinco agroindústrias e uma refinaria. Além do Pará, os estados do Amazonas, Amapá e Bahia também concentram o cultivo desta cultura (CÉSAR; BATALHA, 2013; LANGEVIN, 2011; SILALERTRUKSA et al., 2012). Na Figura 2 apresenta o fluxograma do processamento de uma planta de extração de óleo de dendê.

Figura 2 – Fluxograma de uma indústria de extração de óleo de dendê



Fonte: MIRANDA; MOURA (2000).

Na região norte, a cultura do dendezeiro surge como uma alternativa de grande potencialidade para a aplicação como combustível em motores estacionários, pois muitas localidades ainda dependem da energia elétrica oriunda da queima do óleo diesel em motores para geração de energia, representando uma elevada dependência em relação ao óleo diesel (ROCHA, 2012).

O óleo de palma ou dendê ocupa hoje o 2º lugar em produção mundial de óleos e ácidos graxos. Devido ao seu baixo custo de produção, boa qualidade e ampla utilização, o óleo de palma é um dos mais requeridos como matéria-prima para diferentes segmentos nas indústrias óleoquímicas, farmacêuticas, de sabões e cosméticos. Suas principais aplicações na alimentação humana são: margarinas, gorduras sólidas, óleo de cozinha, maionese, panificação, leite e chocolate artificiais, fritura industrial, entre outras (BOONS; MENDOZA, 2010; SILALERTRUKSA; GHEEWALA, 2012; YEE et al., 2009; RUPILIUS; AHMAD, 2007;

RAZUAN et al., 2011). A Figura 3 apresenta o consumo mundial de óleos vegetais, sendo que o óleo de dendê destaca-se como o mais consumido.

Figura 3 – Consumo mundial de óleos vegetais



Fonte: OILSEEDS (2012).

Pesquisas para melhorar o conhecimento a respeito da cultura do dendê têm sido feitas. A Embrapa, a partir da criação do Programa Nacional de Pesquisa da Palma, dominou a tecnologia para o plantio dessa cultura e melhorou o conhecimento desde a área agrônômica até a utilização do óleo para fins energéticos. As pesquisas agrônômicas são realizadas no Campo Experimental do Rio Urubu (CERU), no município de Rio Preto da Eva-AM. A Petrobrás e a Vale tem feito grandes investimentos na geração de biodiesel de palma. O biodiesel seria usado por essas empresas para abastecer locomotivas e equipamentos das empresas (ROCHA, 2012).

Em pesquisas recentes a Embrapa desenvolveu uma cultivar denominada BRS Manicoré. Esse híbrido é similar às cultivares de dendezeiro africano tipo Tenera, contudo possui taxa de extração de óleo inferior, variando de 18% a 20%, resultando em produtividade de 4,5 t a 6,0 t de óleo de palma/ha.ano. Foi lançado pela Embrapa em 2010 e tem entre suas vantagens o fato de ser resistente ao amarelecimento fatal (AF), distúrbio fisiológico de causa ainda desconhecida que pode inviabilizar o cultivo dessa palmeira nas regiões onde

ocorre. O crescimento vertical do tronco da cultivar BRS Manicoré (17 a 24 cm/ano) é inferior ao das cultivares tradicionais de dendezeiro (45 a 60 cm/ano), mesmo tendo como referência aquelas com menor taxa de crescimento, o que deve prolongar a vida útil dos plantios comerciais quando comparado aos cultivares de dendezeiro africano (VENTURIERI, 2011). A Figura 4 apresenta uma palmeira da variedade BRS Manicoré, bem como o cacho e os frutos da planta.

Figura 4 – Palmeira, cacho e frutos da variedade BRS Manicoré



Fonte: Próprio autor.

#### 2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental é uma ferramenta utilizada para minimizar o número de experimentos e otimizar os processos, tendo como base a análise estatística. Essa ferramenta tem sido muito aplicada em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificada como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo (BARROS NETO et al, 2001; SANTOS et al., 2008).

A abordagem experimental consiste em casualizar todas as variáveis ao mesmo tempo. A razão para isso é que variáveis podem se influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Este

comportamento é chamado de interação entre variáveis, que consiste em um fenômeno frequente. Associado à metodologia de superfície de resposta, o planejamento fatorial permite fornecer informações confiáveis e simultâneas do processo com a finalidade de determinar as melhores condições (BOX et al., 1978; NORIEGA, 2005).

A metodologia de superfície de resposta é essencialmente um conjunto de técnicas estatísticas usadas em pesquisas, com a finalidade de determinar as melhores condições e dar maior conhecimento sobre a natureza de certos fenômenos. Dentre as vantagens da metodologia, a principal é que seus resultados são resistentes aos impactos de condições não ideais, como erros aleatórios e pontos influentes, uma vez que a metodologia é robusta (SILVA, 2005; MOURA, 2008).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Otimizar a síntese de ésteres metílicos e etílicos obtidos a partir da reação de transesterificação utilizando óleo de dendê e os catalisadores como metóxido de sódio e etóxido de sódio.

##### 3.1.1 Objetivos específicos

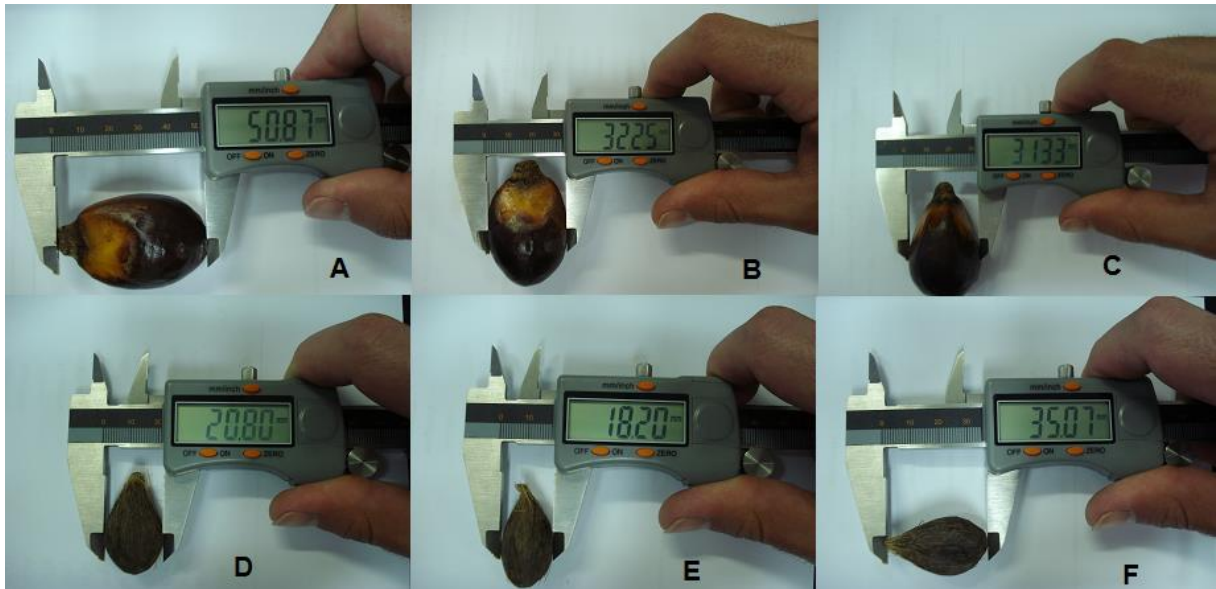
- Caracterizar o óleo de dendê sob o aspecto físico-químico;
- Tratar o óleo de dendê para posterior aplicação na transesterificação;
- Empregar o planejamento experimental  $3^3$  incompleto, para análise da influência das variáveis razão molar álcool:óleo; tempo de reação e quantidade de catalisador na obtenção de ésteres metílicos e etílicos;
- Determinar a condição ótima da reação para a obtenção dos ésteres metílicos e etílicos;
- Avaliar os ésteres metílicos e etílicos obtidos, como prováveis produtos, quanto a suas propriedades físico-químicas de acordo com a legislação vigente.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 FRUTOS E SEMENTES DE DENDÊ

Uma amostragem de 100 frutos e 100 sementes de dendê da variedade BRS Manicoré, oriundos da cidade de Moju – PA (01°53'02"S, 48°46'08"W, com altitude aproximada de 12 m), a 125 km da capital Belém, foram caracterizados, em triplicata, quanto comprimento (mm) e largura (mm), através da utilização de um paquímetro digital, obtendo assim, as medidas médias, desvio médio absoluto e variância, sendo as medidas determinadas conforme a Figura 5.

Figura 5 – Caracterização biométrica dos frutos e sementes do dendê



Fonte: Próprio autor.

As Figura 5 A e 5 F representam, respectivamente, a determinação do comprimento do fruto e da semente; 5 B e 5 D apresentam a medição da largura do fruto e semente e 5 C e 5 E, a espessura do fruto e da semente.

### 4.2 SOLVENTE E REAGENTES

Os reagentes utilizados para análise da matéria-prima, síntese dos ésteres metílicos e etílicos e análises dos mesmos, foram todos de grau p.a. (etanol,

metanol, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, éter etílico, ácido acético glacial, iodeto de potássio, tiosulfato de sódio, amido, n-heptano, sulfato de sódio anidro e biftalato de sódio. O padrão cromatográfico heptadecanoato de metila (pureza 99%, Sigma-Aldrich) de ésteres dos ácidos graxos foi empregado para a análise dos ésteres. Os catalisadores empregados foram metóxido de sódio ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ , pureza 95%, Sigma-Aldrich) e etóxido de sódio ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ , pureza 95%, Sigma-Aldrich). Todas as soluções necessárias foram preparadas, segundo metodologia descrita em Morita e Assumpção (1995).

#### 4.3 MATÉRIA-PRIMA PARA BIODIESEL

Os experimentos foram realizados empregando-se como matéria-prima óleo de dendê fornecido pela empresa Biopalma da Amazônia S/A, localizada no município de Moju – PA. O óleo foi caracterizado quanto ao índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo e teor de água por Karl Fischer. Na Tabela 3 estão apresentados os métodos utilizados para as determinações físico-químicas.

Tabela 3 – Métodos utilizados nas análises físico-químicas do óleo de dendê

<b>Análise físico-química</b>	<b>Método</b>
Índice de acidez	AOCS Cd 3d-63
Índice de saponificação	AOCS Cd 3-25
Índice de iodo	AOCS Cd 1-25
Teor de umidade	ASTM D 6304

#### 4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER DOS ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE DENDÊ

Para análise da influência das variáveis na acidez final do óleo esterificado, foi empregado um planejamento fatorial incompleto  $3^3$ , com três repetições no ponto central, totalizando 15 experimentos. A influência dos fatores foi avaliada no programa STATISTICA 9.0. A Tabela 4 apresenta o planejamento fatorial para o experimento, bem como as variáveis codificadas e não codificadas.

Tabela 4 – Planejamento fatorial 3<sup>3</sup> para produção de biodiesel

Variáveis	Níveis		
	+1	0	-1
Razão molar metanol:óleo	3:1	4:1	5:1
Catalisador (%)	1	1,5	2
Tempo de reação (min)	20	30	40

Os experimentos foram realizados segundo a matriz de planejamento obtida, sendo a variável dependente a acidez final do óleo esterificado. Os efeitos das variáveis e os respectivos erros foram calculados a um limite de confiança de 95%. Realizou-se a análise de resíduos através do teste de significância do ajuste do modelo, baseado na Análise de Variância (ANOVA), para verificar a qualidade desse ajuste. Em seguida, obteve-se o Coeficiente de Determinação ( $R^2$ ), que fornece a variação dos resultados previstos e obtidos. Calcularam-se ainda os valores de F do teste de Fisher para avaliar a significância do modelo. Os gráficos de contorno foram obtidos para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável.

#### 4.4.1 Modelo matemático

A função matemática utilizada que descreve o planejamento foi do tipo:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum_{i < j}^{j=k} \beta_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

Onde, Y representa a função resposta dos dados experimentais e  $x_i$ ,  $x_{ii}$  e  $x_j$  são as variáveis independentes codificadas correspondendo à razão molar álcool:óleo; catalisador e tempo de reação.

A capacidade da equação para fins preditivos foi avaliada através da repetição em triplicata da condição otimizada indicada pelo planejamento, analisando a significância da variável resposta obtida através do teste t, teste de Tukey e o teste de Levene's.

#### 4.4.2 Procedimento para a esterificação de Fischer dos ácidos graxos

A esterificação para redução do teor de ácidos graxos livres foi conduzida em balão de três bocas de 500 ml sob refluxo e agitação constante, sob temperatura fixa de 60 °C. Foi empregado como catalisador o ácido sulfúrico concentrado.

O óleo para esterificação foi pesado e aquecido e adicionado ao balão. Uma solução de ácido sulfúrico concentrado em metanol foi aquecida a 60 °C e adicionada ao balão. Os experimentos foram realizados variando a razão metanol:óleo; o catalisador e o tempo de reação (VELJKOVIC et al.; 2006; TIWARI et al., 2007; JANSRI et al., 2007; PRATEEPCHAIKUL et al., 2009; SUPPALAKPANYA et al., 2010; MARCHETTI; ERRAZU, 2008). Ao final do tempo de reação, a amostra foi imersa em água gelada (5 °C) até a amostra atingir temperatura ambiente, para parar a reação. O óleo esterificado foi colocado em funil de separação até completa separação das fases. Após, foi então lavado com água quente (80 °C) e seco em chapa por 1 hora a 100 °C. O produto final da reação foi caracterizado quanto à sua acidez, seguindo a norma AOCS Cd 3e-02. A condição otimizada determinada pelo planejamento para a esterificação de Fischer dos ácidos graxos livres, isto é, aqueles que não estão na forma de triacilglicerídeos, foi empregada para as reações de transesterificação, sendo esse óleo denominado como pré-tratado. A Figura 6 apresenta o aparato utilizado para realização da esterificação do óleo de dendê.

Figura 6 – Aparato utilizado na esterificação



Fonte: Próprio autor.

#### 4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO PRÉ-TRATADO DE DENDÊ

Para avaliação das variáveis no rendimento da síntese de ésteres metílicos e etílicos empregou-se um planejamento fatorial incompleto  $3^3$  com 12 ensaios e 3 pontos centrais, totalizando 15 experimentos, para cada uma das sínteses. A influência dos fatores foi avaliada no programa STATISTICA 9.0, sendo as variáveis razão metanol:óleo; catalisador metóxido de sódio (%) e tempo de reação. No caso da síntese de ésteres etílicos, o álcool empregado foi o etanol e o catalisador o etóxido de sódio. Foi empregada a ferramenta de superfície de resposta para análise das variáveis independentes no rendimento de ésteres.

As condições experimentais empregadas na síntese de ésteres metílicos e etílicos estão apresentadas no planejamento fatorial mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Planejamento fatorial  $3^3$  para síntese de ésteres

Variáveis	Níveis		
	+1	0	-1
Razão molar Álcool empregado (metanol ou etanol): Óleo pré-tratado	6:1	9:1	12:1
Catalisador (%)	0,5	0,75	1
Tempo de reação (min)	30	60	90

Para determinação das variáveis que mais influenciam na síntese e quais seriam analisadas no trabalho foi feito um levantamento bibliográfico, fundamental para a seleção (MOURA, 2008; GUZATO, 2010; CUNHA, 2008; MORAES, 2008; ZANETTE, 2010).

Os experimentos foram realizados segundo a matriz de planejamento obtida, sendo a variável dependente o rendimento de ésteres metílicos e etílicos em massa em ambas as sínteses, obtido por análise gravimétrica. Os efeitos das variáveis e os respectivos erros foram calculados a um limite de confiança de 95%. Realizou-se a análise de resíduos através do teste de significância do ajuste do modelo, baseados na ANOVA, para verificar a qualidade desse ajuste. Em seguida obteve-se o coeficiente de determinação, que fornece a variação dos resultados previstos e obtidos. Calcularam-se ainda os valores de F do

teste de Fisher para avaliar a significância do modelo. As superfícies de resposta e gráficos de contorno foram obtidos para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável.

#### 4.5.1 Modelo matemático

A função matemática utilizada que descreve o planejamento foi do tipo:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum_{i < j}^{j=k} \beta_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

Onde, Y representa a função resposta dos dados experimentais e  $x_i$ ,  $x_{ii}$  e  $x_j$  são as variáveis independentes codificadas correspondendo à razão molar álcool:óleo; catalisador e tempo de reação,  $\beta$  os parâmetros estimados.

A validação do modelo para fins preditivos foi avaliada através da repetição em triplicata da condição otimizada indicada pelo planejamento, analisando a significância da variável resposta obtida através do teste t, teste de Tukey e o teste de Levene's.

#### 4.5.2 Procedimento para reação de transesterificação

As reações de transesterificação em escala laboratorial foram realizadas em um balão de vidro de três bocas de 500 mL sob refluxo e agitação constante. Foram pesadas 100 g do óleo estereificado a condição otimizada pela superfície de resposta, e este foi aquecido até a temperatura de 60 °C. O álcool empregado (metanol ou etanol) e o catalisador (metóxido de sódio ou etóxido de sódio) foram misturados até a total solubilização do catalisador, obedecendo-se as condições reacionais para cada ensaio contido no planejamento experimental. A temperatura utilizada no processo em todos os experimentos foi de aproximadamente 60 °C, já que em outros trabalhos foi reportada como a de melhor

rendimento, além de no caso do metanol ser próximo da temperatura de ebulição (ZHU et al., 2006; LIU et al., 2008; CUNHA, 2008; HAMEED, LAI, CHIN, 2009).

A síntese foi iniciada com a adição do óleo ao balão, com o auxílio de um funil de adição, onde se encontrava a mistura de catalisador e álcool. Manteve-se a mistura reacional em temperatura e agitação constantes até o tempo determinado pelo planejamento experimental. Finalizado o tempo de reação, a mistura éster/glicerina foi transferida para um funil de decantação, e mantida em repouso, obtendo-se duas fases: ésteres impuros (fase superior) e glicerina (fase inferior).

Os ésteres foram lavados inicialmente com água destilada a 60 °C. As demais lavagens foram feitas com solução de ácido acético 0,01 M a 60 °C. Durante as etapas de lavagens foi monitorado o pH da água de lavagem até pH próximo a 7, indicando assim a remoção de impurezas como álcool em excesso, catalisador residual e glicerina. Em cada lavagem, deixou-se a mistura (biodiesel/água) em repouso em funil de decantação, a fim de promover a completa separação das fases.

Finalizou-se o processo secando o biodiesel em chapa aquecedora a 100 °C por 1 h, em seguida, foi resfriado e pesado para cálculo de rendimento. As condições otimizadas apontadas pela metodologia de superfície de resposta, ésteres metílicos e etílicos de óleo de dendê, foram submetidos às análises físico-químicas para a sua caracterização. A Figura 7 apresenta o aparato utilizado durante as reações de transesterificação.

Figura 7 – Aparato empregado nas reações de transesterificação



Fonte: Próprio autor.

#### 4.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS

Os ésteres metílicos e etílicos obtidos segundo as condições otimizadas foram analisados quanto às suas características físico-químicas. As análises foram baseadas nas normas da ABNT, ASTM e da EN/ISO.

Os métodos para especificação e os parâmetros que foram analisados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros e seus respectivos métodos para a especificação do biodiesel

<b>Parâmetros</b>	<b>Métodos</b>
Índice de acidez	NBR 14448
Índice de iodo	EN 14111
Teor de água	ASTM D6304
Ponto de fulgor	NBR 14598
Teor de éster	NBR 15764
Glicerol livre	NBR 15341
Glicerol Total	NBR 15344
Monoacilglicerol	NBR 15342
Diaacilglicerol	NBR 15342
Triacilglicerol	NBR 15342
Metanol e ou etanol	NBR 15343
Estabilidade à oxidação a 110 °C	EN 14112
Massa específica a 20 °C	NBR 14065

#### 4.7.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região de infravermelho dos ésteres metílico e etílico foram obtidos utilizando um espectrofotômetro com transformada de Fourier, marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Frontier, janela espectral 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , em pastilha de KBr (brometo potássio), resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ , a fim de se analisar os diferentes grupos funcionais, intensidade de absorção e suas respectivas ligações.

#### 4.7.2 Cromatografia em fase gasosa

Foi utilizado cromatógrafo a gás (SHIMADZU, GC-17A) com detector de ionização de chama (DIC), coluna MTX®-5, (5% difenil + 95% dimetilpolisiloxano), marca RESTEK, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme. A rampa de aquecimento da coluna (inicial 50 °C, permanecendo 2 min, aquecido à razão de 10°C/min até 340 °C, permanecendo por 2 min). Injetor On column a 330 °C, volume de injeção de 2,0  $\mu\text{L}$ . Detector a 340 °C, vazão do gás de arraste nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) 1,5  $\text{mL min}^{-1}$ . Os dados foram coletados por meio do Software CLASS-CR10 Shimadzu. As amostras foram diluídas em n-heptano e o heptadecanoato de metila foi utilizado como padrão.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE BIOMÉTRICA

As análises biométricas dos frutos e sementes foram realizadas em uma amostragem de 100 frutos maduros em triplicata com os resultados apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Caracterização biométrica dos frutos e das sementes de dendê da variedade BRS Manicoré

<b>Classificação</b>	<b>Medida</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio médio</b>
Frutos	Comprimento (mm)	36,68	0,198
	Largura (mm)	26,15	0,167
	Espessura (mm)	26,92	0,843
Sementes	Comprimento (mm)	25,60	0,158
	Largura (mm)	18,74	0,200
	Espessura (mm)	14,67	0,275

A análise morfométrica mostra que o fruto de dendê apresenta um caráter oval, enquanto a semente já possui uma forma elipsóide. O conhecimento das características biométricas dos frutos é importante, pois contribui para estimar o tamanho de componentes de máquinas que podem vir a ser empregadas em um sistema automatizado de seleção de frutos. O tamanho dos frutos pode variar devido à quantidade de frutos no cacho, além de variar de acordo com cada espécie e de acordo com as condições de pluviosidade, temperatura, luminosidade e solo (HAZIR; SHARIFF, 2011; PORTELLA, 2011).

### 5.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE DENDÊ

As caracterizações físico-químicas do óleo de dendê foram realizadas determinando-se alguns parâmetros, mediante as especificações das normas da AOCS (2002) para óleos e gorduras e ASTM, no caso da análise de teor de água. Tendo em vista que a transesterificação é influenciada pelas características da matéria-prima empregada, antes de iniciar a síntese dos ésteres foram realizadas

algumas análises físico-químicas do óleo de dendê, conforme os resultados apresentados na Tabela 8, além disso, são apresentados valores encontrados por outras pesquisas.

Tabela 8 – Análise físico-química do óleo de dendê utilizado nessa pesquisa

Parâmetros	Valores obtidos	Valores literatura*
Índice de acidez ( $\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$ )	9,54	12,18
Índice de saponificação ( $\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$ )	168,8	195,0
Índice de iodo ( $\text{g I}_2/100 \text{g}$ )	58,70	59,00
Umidade ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	1906	2300

\*Fonte: Rocha (2012).

Os resultados encontrados foram similares aos relatados por pesquisas anteriores. A elevada acidez pode ser resultado do óleo ser bruto, isto é, não sofrer nenhum processo de neutralização após o processo de extração, ou também ser resultado de processos de oxidação do óleo ou da ação de enzimas durante a etapa de armazenamento dos frutos antes do processamento dos mesmos (ROCHA, 2012; LEUNG et al., 2010).

O índice de acidez, que indica o teor de ácidos graxos livres no óleo, é uma importante característica, pois os ácidos graxos formam, em meio básico, os sais de ácidos graxos (sabão) responsáveis pela formação de emulsão durante a purificação do biodiesel e, conseqüentemente, uma redução do rendimento da reação. Acidez elevada pode catalisar reações intermoleculares, as quais afetariam a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão, bem como a ação corrosiva nos componentes metálicos no motor. O teor de água também afeta o processo de transesterificação, tendo em vista, que na presença do catalisador KOH pode hidrolisar os ésteres (LEUNG et al., 2010; GANESAN et al., 2009; ATADASHI et al., 2011; SIVASAMY et al., 2009; DEMIRBAS, 2009).

### 5.3 ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER DOS ÁCIDOS GRAXOS

O óleo bruto não refinado foi submetido a um processo de esterificação para se obter teor de ácidos graxos livres inferior a 1%, já que, a acidez inicial do óleo de 9,54  $\text{mg KOH g}^{-1}$ , corresponde a um teor de ácidos graxos livres de 4,77%, o que é acima do limite de 1% para emprego em reações de

transesterificação utilizando catalisadores alcalinos (GHADGE; RAHEMAN, 2006; TIWARI et al., 2007).

Para avaliar o efeito dos três fatores: razão molar metanol:óleo, % de catalisador (ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ ) e tempo de reação, na esterificação, foi empregado um planejamento fatorial. Desta forma, promoveu-se a esterificação do óleo de dendê para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores obtidos no planejamento, conforme apresentado na Tabela 9, onde encontram-se as variáveis codificadas, não codificadas e a variável resposta índice de acidez determinada para cada experimento.

Tabela 9 – Matriz do planejamento fatorial  $3^3$  da esterificação do óleo

Experimento	Variáveis codificadas			Variáveis não codificadas			Variável de resposta
	X1	X2	X3	Razão molar metanol:óleo	Catalisador (%)	Tempo (min)	Acidez final (mg KOH g <sup>-1</sup> óleo)
1	-1	-1	0	3	1	30	0,63
2	1	-1	0	5	1	30	0,43
3	-1	1	0	3	2	30	0,56
4	1	1	0	5	2	30	0,38
5	-1	0	-1	3	1,5	20	0,4
6	1	0	-1	5	1,5	20	0,37
7	-1	0	1	3	1,5	40	0,5
8	1	0	1	5	1,5	40	0,35
9	0	-1	-1	4	1	20	0,6
10	0	1	-1	4	2	20	0,56
11	0	-1	1	4	1	40	0,62
12	0	1	1	4	2	40	0,41
13 (C)	0	0	0	4	1,5	30	0,44
14 (C)	0	0	0	4	1,5	30	0,42
15 (C)	0	0	0	4	1,5	30	0,45

Os resultados de acidez final, foram analisados pelo programa STATISTICA v. 9.0. Na Tabela 10, estão apresentados os efeitos principais, suas interações e erro padrão em função da acidez final, sendo os termos lineares associados à letra L e os termos quadráticos com Q.

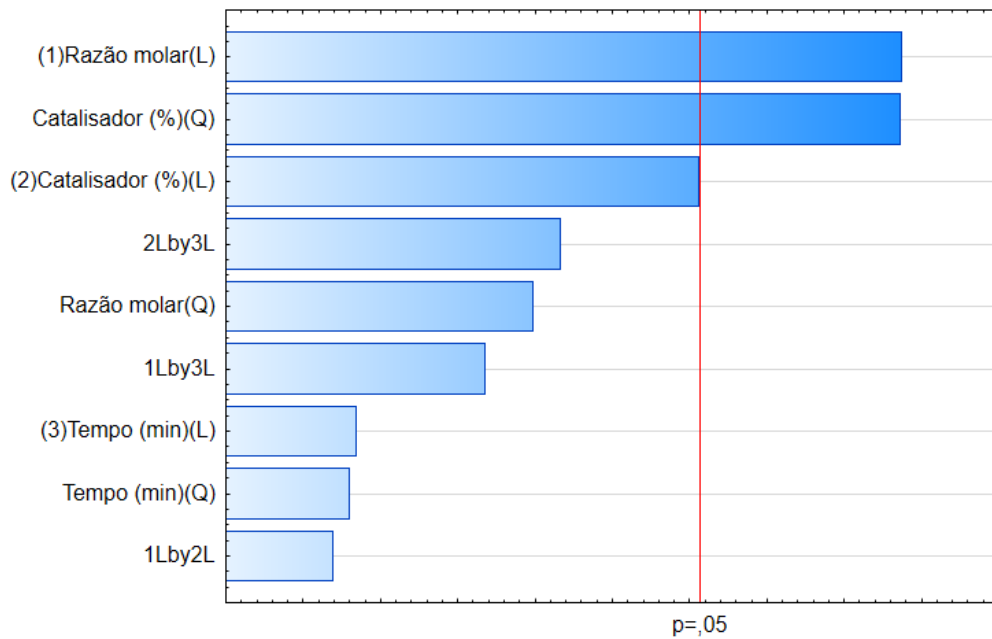
Tabela 10 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para a acidez final após a esterificação

	<b>Valores dos efeitos</b>	$\sigma^*$	<b>t*(2)</b>	<b>p</b>
<b>Média</b>	0,484	0,0148	32,8	0,0000
<b>Efeitos principais</b>				
Razão molar metanol:óleo (L)	-0,140	0,0362	-3,86	0,0118
Razão molar metanol:óleo (Q)	0,0396	0,0266	1,49	0,197
Catalisador (L)	-0,0925	0,0362	-2,56	0,0509
Catalisador (Q)	-0,103	0,0266	-3,86	0,0118
Tempo (L)	-0,0125	0,0362	-0,345	0,743
Tempo (Q)	-0,0079	0,0266	-0,297	0,778
<b>Interações</b>				
Razão molar e Catalisador	0,0100	0,0512	0,195	0,852
Razão molar e Tempo	-0,0600	0,0512	-1,17	0,293
Catalisador e Tempo	-0,0850	0,0512	-1,66	0,157

Para que seja considerado significativo estatisticamente, o valor de p correspondente à variável deve ser menor do que 0,05, ao nível de significância de 95%. Dentre as variáveis analisadas, somente a variável razão molar (linear) e catalisador (quadrática) apresentaram significância estatística a nível de 95%. O restante das variáveis (lineares e quadráticas) não foram significativas no processo a nível de significância de 95%, as interações também não apresentaram significância. Já a interação catalisador:tempo foi significativo.

O Gráfico de Pareto (Figura 8) obtido no planejamento experimental, para acidez final do óleo, confirma esses dados em forma gráfica, onde o efeito é tão significativo quanto mais à direita da linha vermelha ele estiver; apresenta também os efeitos das interações das variáveis.

Figura 8 – Gráfico de Pareto para a esterificação do óleo



Segundo o gráfico, a razão molar metanol:óleo é a variável que mais interfere na acidez final do óleo esterificado. Essa variável influencia na acidez do óleo de dendê e isso ocorre de forma inversa (valor negativo do coeficiente), ou seja, quanto maior a razão molar, menor a acidez. Teoricamente a reação de esterificação ocorre na proporção de um mol de álcool para um mol de óleo, porém para que a reação ocorra é necessário que o equilíbrio se desloque, sendo assim necessário álcool em excesso no processo. Além da razão molar, o catalisador apresenta influência na acidez da reação e isso ocorre também de forma inversa, ou seja, quanto maior a quantidade de catalisador, menor a acidez do óleo (HELWANI et al., 2009).

Os resultados expressos para cada combinação de níveis na matriz de planejamento para acidez do óleo de dendê também foram submetidos à análise de regressão a fim de se obterem os coeficientes para cada um dos parâmetros. Os coeficientes de regressão dos fatores e suas interações são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Coeficientes de Regressão para o índice de acidez do óleo submetido a esterificação

	Valores dos efeitos	$\sigma^*$	t*(2)	p
<b>Média</b>	0,436	0,0295	14,7	0,0000
<b>Efeitos principais</b>				
Razão molar metanol:óleo (L)	-0,0700	0,0181	-3,86	0,0118
Razão molar metanol:óleo (Q)	-0,0396	0,0266	-1,48	0,197
Catalisador (L)	-0,0462	0,0181	-2,55	0,0509
Catalisador (Q)	0,102	0,0266	3,86	0,0118
Tempo (L)	-0,0063	0,0181	-0,345	0,743
Tempo (Q)	0,0079	0,0266	0,297	0,778
<b>Interações</b>				
Razão molar e Catalisador	0,0050	0,0256	0,195	0,852
Razão molar e Tempo	-0,0300	0,0256	-1,17	0,293
Catalisador e Tempo	-0,0425	0,0256	-1,66	0,157

Observa-se que todos os efeitos, com exceção da razão molar (L) e catalisador (Q), não foram significativos, pois os valores de p foram maiores que 0,05 e que todas as interações não foram estatisticamente significativas, pois os valores de p foram maiores que 0,05.

O modelo matemático que representa a variável resposta em função das variáveis estatisticamente significantes, é representado pela equação (3):

$$Y = 0,436 - 0,0700 x_1 + 0,102 x_2^2 \quad (3)$$

O método mais utilizado para se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância (ANOVA) (Tabela 12). Na Tabela 12, segundo o teste de Fischer, o qual permite verificar se determinado modelo pode ser usado para predições, observou-se que, a nível de confiança de 95%, o valor calculado de F foi de 482,89, enquanto que o valor de F tabelado foi de 19,38, indicando uma regressão significativa, visto que o valor calculado de F é quase vinte e cinco vezes maior que o F tabelado, sendo o modelo significativo para predições futuras. Entretanto existem evidências de Falta de Ajuste a nível de confiança de 95%, pois o valor calculado de F foi de 18,03 próximo ao do F tabelado que foi de 19,16.

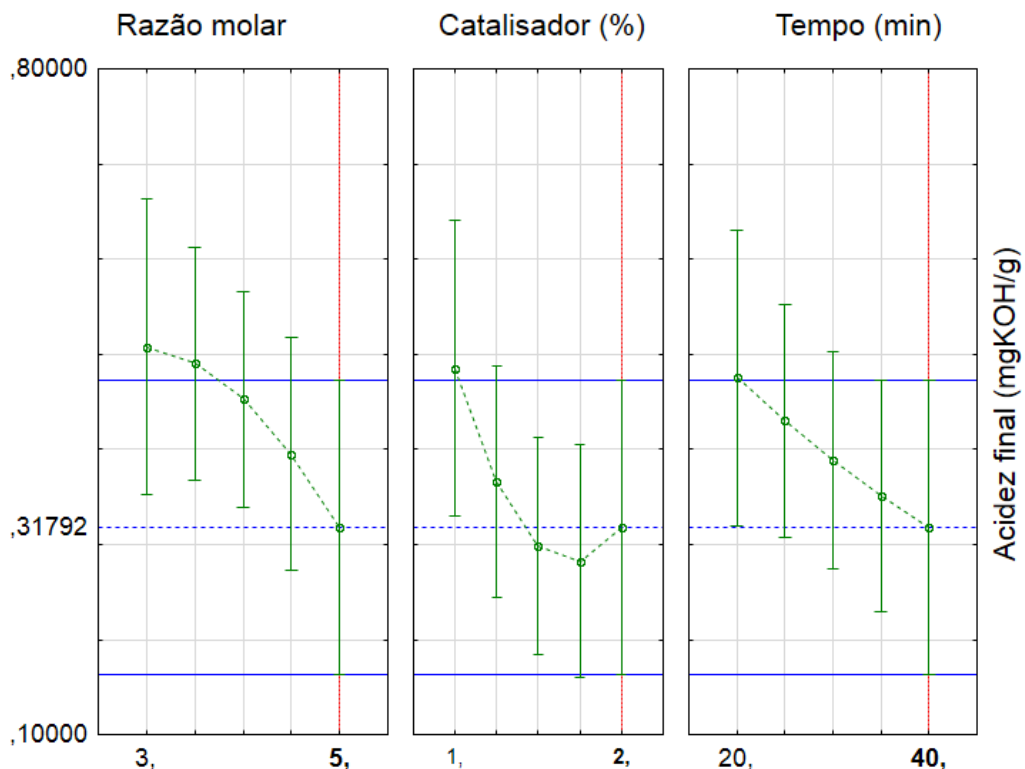
Tabela 12 - Análise de Variância do modelo matemático para a esterificação do óleo de dendê

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Valor de F		p
				Calculado	Tabelado	
Regressão	0,112	9	0,112	482,8	19,3	
Razão molar (L)	0,0392	1	0,0392	168,0	18,5	0,0059
Razão molar (Q)	0,00578	1	0,00578	24,7	18,5	0,0380
Catalisador (L)	0,0171	1	0,0171	73,3	18,5	0,0133
Catalisador (Q)	0,0391	1	0,0391	167,6	18,5	0,00591
Tempo (L)	0,000313	1	0,000310	1,33	18,5	0,366
Tempo (Q)	0,000231	1	0,000231	0,991	18,5	0,424
Razão molar: Catalisador (L)	0,000100	1	0,000100	0,428	18,5	0,579
Razão molar: Tempo (L)	0,00360	1	0,00360	15,4	18,5	0,0591
Catalisador: Tempo (L)	0,00723	1	0,00723	30,9	18,5	0,0308
Falta de ajuste	0,0126	3	0,00421	18,0	19,1	0,0529
Erro	0,000467	2	0,000233			
Total	0,128	14				

Para o modelo em estudo o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 0,8972, o que significa que 89,7% das variações no índice de acidez do óleo de dendê são explicados pelo modelo ajustado. Pode-se dizer que a regressão é significativa e pode ser utilizada para fins preditivos. O valor do coeficiente de regressão ajustado ( $R_{aj}$ ) foi de 0,714, o que indica que 71,4% do modelo pode ser explicado pelas variáveis independentes.

Foram determinadas as condições ótimas das variáveis independentes, apresentadas na Figura 9 para posterior confecção das curvas de contorno. A condição otimizada indicada pelo software foram razão molar álcool:óleo 5:1; 2% de catalisador  $H_2SO_4$  e tempo de 40 min com índice de acidez final do óleo esterificado de  $0,3179 \text{ mg}_{KOH} \text{ g}^{-1}$  de óleo.

Figura 9 – Condição otimizada das variáveis independentes para a esterificação do óleo



Apesar de somente as variáveis razão molar (L) e catalisador (Q) apresentarem influência no processo de redução do índice de acidez, plotaram-se as curvas de contorno do índice de acidez em função de todas as variáveis, para

observação das melhores faixas de resposta, conforme ilustrado nas Figura 10, 11 e 12.

Figura 10 – Curvas de contorno da razão molar e do tempo para a esterificação do óleo

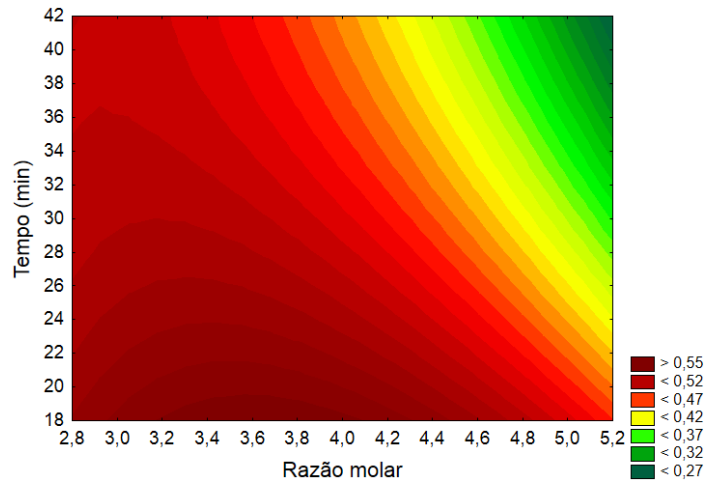


Figura 11 – Curvas de contorno da razão molar e do catalisador para a esterificação do óleo

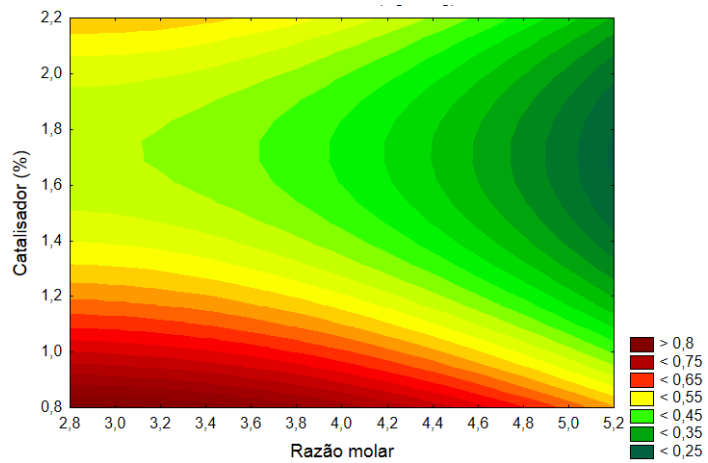
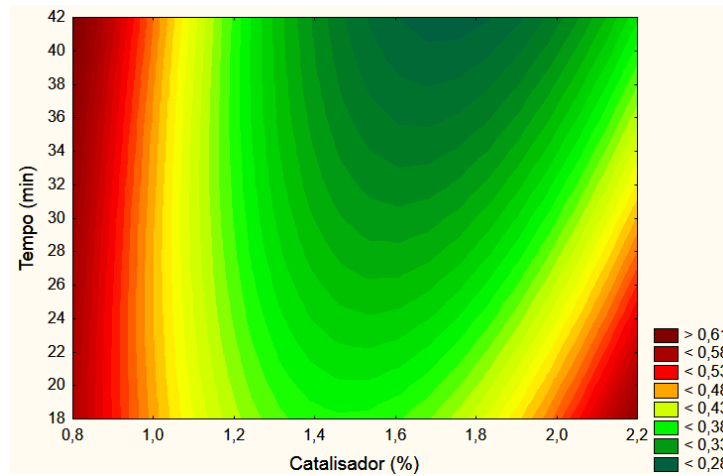


Figura 12 – Curvas de contorno da tempo e do catalisador para a esterificação do óleo



Como demonstrado nas Figura 11 e 12, com o aumento da concentração de catalisador utilizado, notou-se uma diminuição no índice de acidez, provavelmente devido ao aumento da conversão dos ácidos graxos em metil ésteres. A condição ótima para a quantidade de catalisador, na qual se obtém menor acidez do óleo, foi de 2%. No caso da variável razão molar (Figuras 10 e 11), teoricamente a reação de esterificação ocorre na proporção um mol de álcool para um mol de óleo, mas experimentalmente, por causa da condição de equilíbrio em que a reação ocorre, são necessárias, maiores quantidades de álcool para que a reação ocorra completamente, e assim o equilíbrio seja deslocado para conversão do ácidos graxos. Na razão molar 5:1 álcool:óleo foram encontrados os melhores resultados na redução do índice de acidez.

O tempo também influenciou significativamente no processo (Figuras 10 e 12). Na Figura 10 nota-se que o aumento do tempo de reação diminui a acidez do óleo, sendo a condição ótima entre 30 e 40 min de reação. Contudo, o emprego de tempo de reação superior a 60 min pode causar aumento na acidez do óleo, já que a reação atinge o equilíbrio e acaba ocorrendo novamente a formação de ácido graxos.

Para verificar a validade do modelo para fins preditivos, foram realizadas esterificações do óleo com a condições otimizadas. O valor médio encontrado para a acidez do óleo, em triplicata, foi de  $0,328 \text{ mg}_{\text{KOH}} \text{ g}^{-1}$  de óleo, com desvio padrão de  $\pm 0,0192$ . O teste t constatou que não houve diferença significativa

entre o valor médio obtido e o valor apontado pela otimização ( $p=0,305$ ). O teste de Tukey também indicou que não houve diferença significativa ( $p=0,656$ ), e o teste de Levene's indicou que a hipótese de homogeneidade da variância pode ser aceita ( $p=0,279$ ).

Ao final da otimização, as condições otimizadas indicadas pelo planejamento foram empregadas para esterificação do óleo, e esse óleo então denominado como óleo pré-tratado foi empregado nas reações de transesterificação, possuindo uma acidez final de  $0,328 \text{ mg}_{\text{KOH}} \text{ g}^{-1}$  de óleo.

#### 5.4 TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO PRÉ-TRATADO

##### 5.4.1 Transesterificação utilizando metanol e metóxido de sódio

Para o estudo do efeito dos 3 fatores (razão molar metanol:óleo pré-tratado, teor de catalisador e tempo de reação), o planejamento fatorial empregado resultou em 12 ensaios, com três repetições no ponto central. Desta forma, promoveu-se a transesterificação óleo anteriormente esterificado para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores obtidos no planejamento, conforme a matriz ilustrada na Tabela 13 e registrou-se as respostas observadas de rendimentos em massa de biodiesel e teor de ésteres.

Tabela 13 - Matriz de Planejamento fatorial  $3^3$  para síntese de ésteres metílicos

Experimento	Variáveis codificadas			Variáveis não codificadas			Variável resposta
	X1	X2	X3	Razão molar metanol:óleo	Tempo (min)	Catalisador (%)	Rend. em massa (%)
1	-1	-1	0	6	30	0,75	85,7
2	1,	-1	0	12	30	0,75	84,2
3	-1	1	0	6	90	0,75	83,7
4	1	1	0	12	90	0,75	73,2
5	-1	0	-1	6	60	0,5	87,3
6	1	0	-1	12	60	0,5	81,9
7	-1	0	1	6	60	1	91,6
8	1	0	1	12	60	1	81,8
9	0	-1	-1	9	30	0,5	94,3
10	0	1	-1	9	90	0,5	78,6
11	0	-1	1	9	30	1	85,5
12	0	1	1	9	90	1	93,2
13 (C)	0	0	0	9	60	0,75	88,4
14 (C)	0	0	0	9	60	0,75	88,9
15 (C)	0	0	0	9	60	0,75	89,6

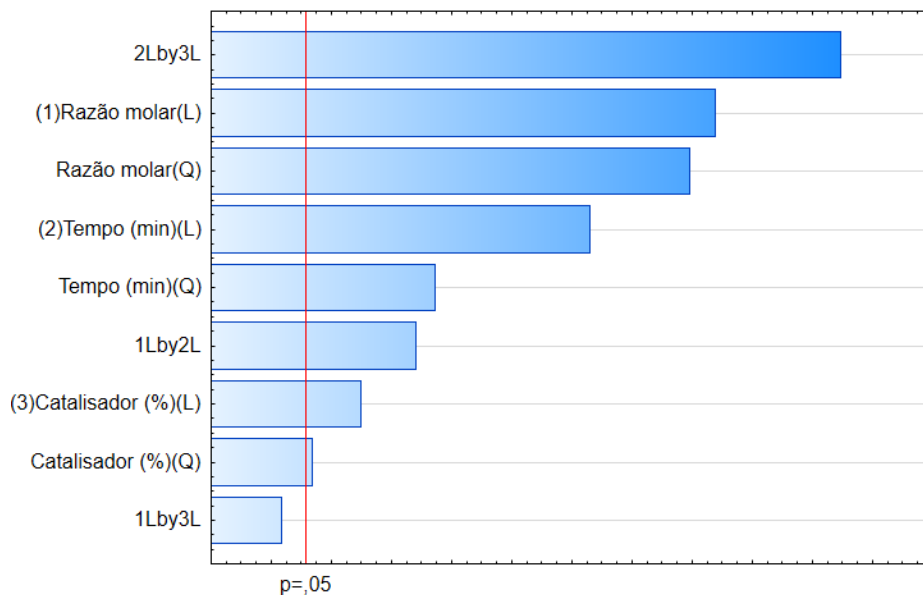
Os resultados de rendimento em massa, foram analisados pelo *software* STATISTICA v. 9.0. Os valores calculados de todos os efeitos principais, suas interações e erro padrão para a síntese de ésteres metílico de óleo de dendê esterificado em função do rendimento em massa estão apresentados na Tabela 14, sendo os termos lineares associados à letra L e os termos quadráticos com Q.

Tabela 14 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente ao rendimento em ésteres metílicos

	Valores dos efeitos	$\sigma^*$	$t^*(5)$	p
<b>Média</b>	85,1	0,294	288,9	0,000
<b>Efeitos principais</b>				
Razão molar metanol:óleo (L)	-6,78	0,722	-9,39	0,000231
Razão molar metanol:óleo (Q)	4,75	0,531	8,95	0,000289
Tempo (L)	-5,27	0,722	-7,29	0,000757
Tempo (Q)	2,51	0,531	4,72	0,00523
Catalisador (L)	2,51	0,722	3,48	0,0176
Catalisador (Q)	-1,42	0,531	-2,68	0,0437
<b>Interações</b>				
Razão molar e tempo	-4,49	1,02	-4,39	0,00705
Razão molar e catalisador	-2,22	1,02	-2,18	0,0816
Catalisador e tempo	11,7	1,02	11,4	0,000

Para que seja considerado significativo estatisticamente, o valor de  $p$  correspondente à variável deve ser menor do que 0,05, nível de significância de 95%. Todas as variáveis analisadas (lineares e quadráticas) apresentaram significância estatística a nível de 95%, já entre as interações, somente a interação razão molar:catalisador não apresentou significância, o restante das interações foram significativas. Através do gráfico de Pareto (Figura 13), podem-se confirmar esses dados em forma gráfica.

Figura 13 - Gráfico de Pareto para o rendimento em massa do ésteres metílicos



Segundo o gráfico (Figura 13), dentre as variáveis lineares a razão molar metanol:óleo é a variável que mais interfere no rendimento. Porém, essa variável interfere de maneira inversa (valor negativo do coeficiente), ou seja, quanto maior a razão molar metanol:óleo menor o rendimento. Isso decorre, porque apesar da reação de transesterificação ocorrer na presença de excesso de álcool, quando são empregadas grandes quantidades de álcool o rendimento diminui, pois dificulta a separação das fases ao final da reação (GANESAN et al., 2009).

Depois da quantidade de catalisador, o tempo é a variável que mais influencia, porém também de forma inversa, isto é, quanto maior o tempo de reação, menor será o rendimento ao final. Essa influência negativa do aumento do tempo de reação deve-se ao equilíbrio estequiométrico em que a reação de transesterificação

ocorre. Após determinado período de tempo os produtos formados (ésteres) podem reagir e diminuir o rendimento em massa de ésteres. A variável que apresentou menor influência foi a quantidade de catalisador, sendo essa a única variável linear que apresenta efeito positivo (valor positivo do coeficiente). A interação entre tempo e catalisador foi a que apresentou maior influência no processo.

Os resultados expressos para cada combinação de níveis na matriz de planejamento para transesterificação utilizando metanol foram submetidos à análise de regressão a fim de se obterem os coeficientes para cada um dos parâmetros. Os coeficientes de regressão dos fatores e suas interações são apresentados na Tabela 15.

Observa-se na Tabela 15 que todos os efeitos lineares e quadráticos, foram significativos, pois os valores de p foram menores que 0,05 e que, somente a interação razão molar com catalisador não foi estatisticamente significativa, pois o valor de p foi maior que 0,05.

Tabela 15 – Coeficientes de Regressão para rendimento em ésteres metílicos

	Valores dos efeitos	$\sigma^*$	$t^*(5)$	$p$
<b>Média</b>	89,0	0,589	151,1	0,0000
<b>Efeitos principais</b>				
Razão molar metanol:óleo (L)	-3,38	0,360	-9,39	0,000200
Razão molar metanol:óleo (Q)	-4,75	0,531	-8,95	0,000300
Tempo (L)	-2,63	0,360	-7,29	0,000800
Tempo (Q)	-2,50	0,531	-4,72	0,00520
Catalisador (L)	1,25	0,360	3,48	0,0176
Catalisador (Q)	1,42	0,531	2,68	0,0437
<b>Interações</b>				
Razão molar e tempo	-2,24	0,510	-4,39	0,00710
Razão molar e catalisador	-1,11	0,510	-2,17	0,0816
Catalisador e tempo	5,85	0,510	11,4	0,000100

O modelo matemático que representa a variável resposta em função das variáveis estatisticamente significantes é representado pela equação (4):

$$Y = 89,0 - 3,33x_1 - 2,63x_2 + 1,25x_3 - 4,75x_1^2 - 2,50x_2^2 + 1,42x_3^2 - 2,24x_1x_2 + 5,85x_2x_3 \quad (4)$$

O método mais utilizado para se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância (ANOVA). Na Tabela 16 segundo o teste de Fischer, o qual permite verificar se determinado modelo pode ser usado para predições, observou-se que, a nível de confiança de 95%, o valor calculado de F foi de 1170,63, enquanto que o valor de F tabelado foi de 19,38, indicando uma regressão significativa, visto que o valor calculado de F é aproximadamente sessenta vezes maior que o F tabelado, sendo o modelo significativo para a predições futuras. Entretanto existem evidências de falta de ajuste a nível de confiança de 95%, pois o valor calculado de F foi de 3,990 inferior ao do F tabelado que foi de 19,16.

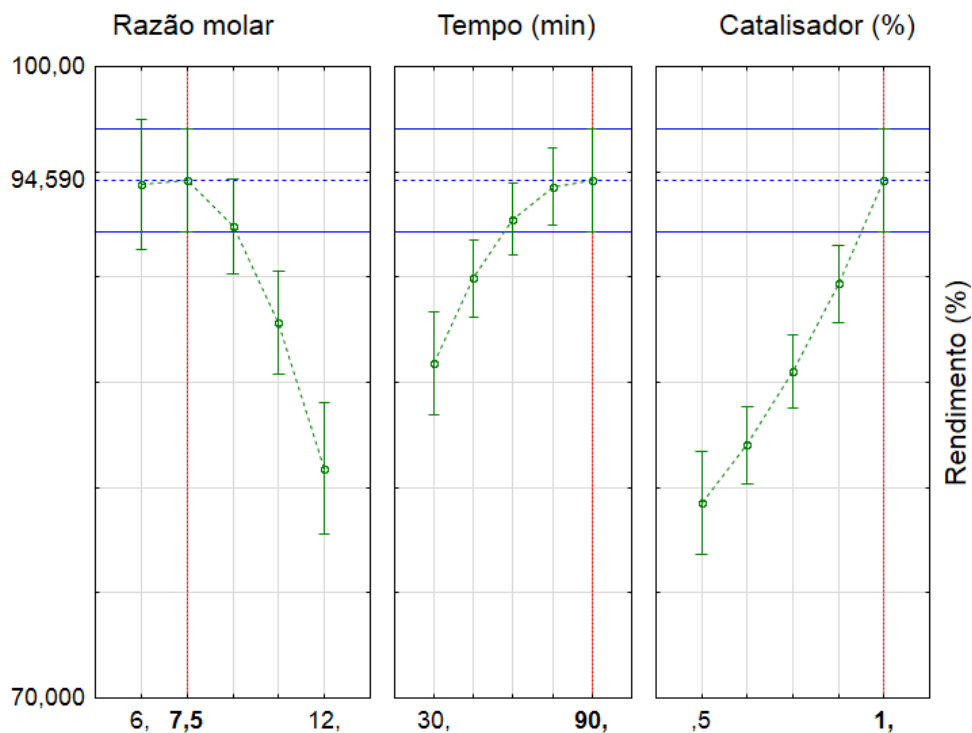
Tabela 16 - Análise de Variância do modelo matemático para obtenção de ésteres metílicos

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Valor de F		p
				Calculado	Tabelado	
Regressão	436,2	9	436,2	1170,6	19,3	
Razão molar (L)	91,8	1	91,8	246,5	18,5	0,00403
Razão molar (Q)	83,5	1	83,5	224,1	18,5	0,00443
Tempo (L)	55,4	1	55,4	148,7	18,5	0,00665
Tempo (Q)	23,2	1	23,2	62,3	18,5	0,0156
Catalisador (L)	12,6	1	12,6	33,8	18,5	0,0282
Catalisador (Q)	7,48	1	7,48	20,0	18,5	0,0463
Razão molar e tempo (L)	20,1	1	20,1	53,9	18,5	0,0180
Razão molar e catalisador (L)	4,92	1	4,92	13,2	18,5	0,0679
Catalisador e tempo (L)	137,0	1	137,0	367,6	18,5	0,00270
Falta de ajuste	4,46	3	1,48	3,99	19,1	0,206
Erro	0,745	2	0,372			
Total	441,8	14				

O valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 0,9882, o que significa que 98,82% das variações no rendimento em massa de ésteres metílicos podem ser explicados pelo modelo ajustado. Pode-se dizer que a regressão é significativa e pode ser utilizada para fins preditivos. O valor do coeficiente de regressão ajustado ( $R_{aj}$ ) foi de 0,967, o que indica que 96,7% do modelo pode ser explicado pelas variáveis independentes.

Foram determinadas as condições ótimas das variáveis independentes, apresentadas na Figura 14, para posterior confecção das curvas de contorno e superfícies de resposta. A condição indicada pelo software como ótima foi a que emprega razão molar álcool:óleo 7,5:1; tempo de 90 min e 1% de catalisador metóxido de sódio com rendimento em massa de ésteres metílicos de 94,5%.

Figura 14 – Condição otimizada das variáveis independentes para síntese de ésteres metílicos



Com as condições otimizadas definidas, plotaram-se as curvas de contorno e as superfícies de resposta do rendimento em massa de ésteres metílicos em função de todas as variáveis, para observação das melhores faixas de respostas, conforme ilustrado na Figura 15, 16 e 17.

Figura 15 – Superfície de resposta e curva de contorno razão molar e tempo para obtenção de ésteres metílicos

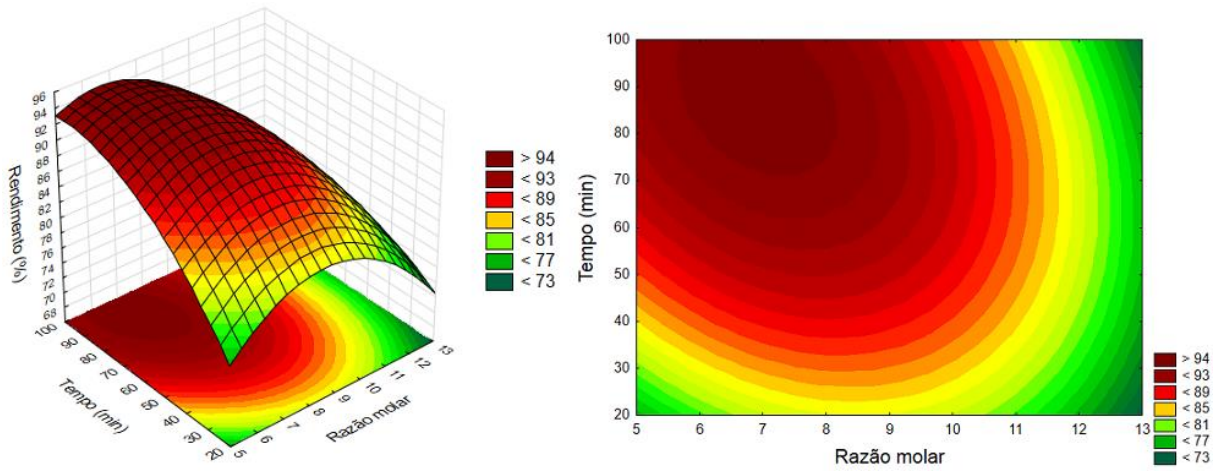


Figura 16 – Superfície de resposta e curva de contorno razão molar e catalisador para obtenção de ésteres metílicos

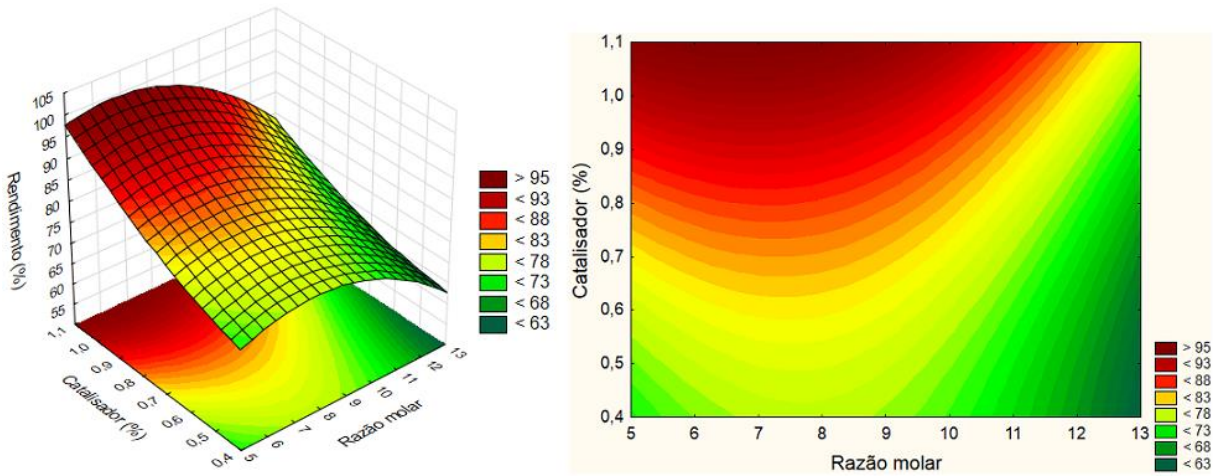
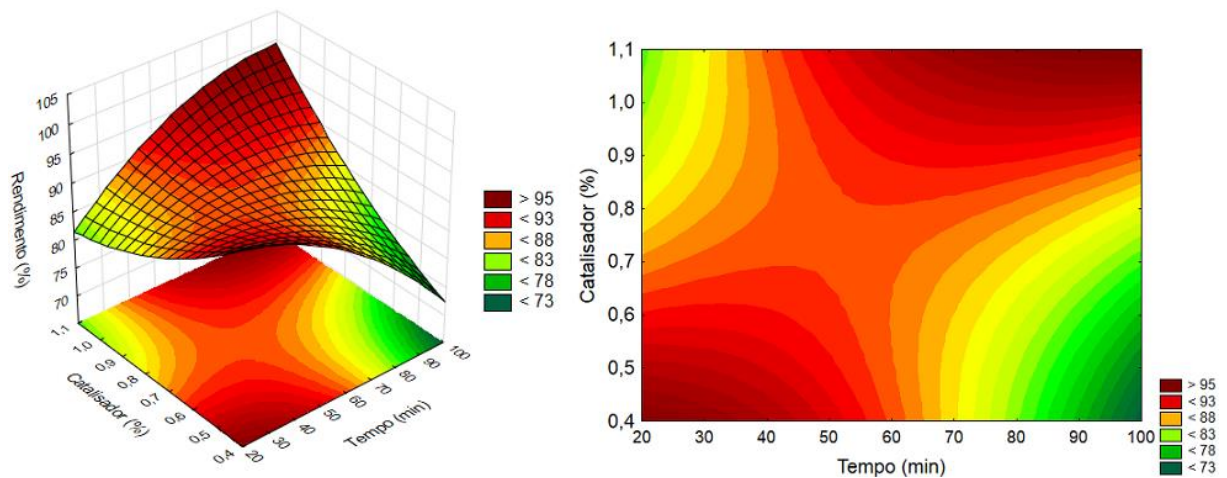


Figura 17 – Superfície de resposta e curva de contorno tempo e catalisador para obtenção de ésteres metílicos



Através das curvas de contornos e superfícies de respostas da interação entre razão molar e tempo (Figura 15) pode-se notar que o efeito da interação resulta em um rendimento acima de 90% em massa de ésteres metílicos quando se emprega razão molar 7,5:1 metanol:óleo e tempo de 90 min. Razões molares muito elevadas, acima de 10:1, ocasionam rendimentos inferiores a 89%, devido ao fato da dificuldade de separação da glicerina dos ésteres.

No caso da interação e catalisador (Figura 16), a proporção molar 7,5:1 e 1% catalisador metóxido sódio resulta em rendimento de aproximadamente 93%, similar a Figura, nota-se que ocorre a diminuição no rendimento quando elevadas razões molares metanol:óleo são empregadas, isso também decorre da dificuldade de separação das fases. Já a interação de tempo e catalisador (Figura 17) resulta em rendimentos em massa superiores a 90% quando é empregado tempo de 90 min e 1% de catalisador.

Para verificar a validade do modelo para fins preditivos, foram realizadas transesterificações do óleo pré-tratado com a condições otimizadas. O rendimento em massa médio encontrado, em triplicata, foi de 94,0%, com desvio padrão de  $\pm 1,02$ . O teste t constatou que não houve diferença significativa entre o valor médio obtido e o valor apontado pela otimização ( $p=0,298$ ). O teste de Tukey, também, indicou, que não houve diferença significativa ( $p=0,651$ ), e o teste de

Levene's indicou que a hipótese de homogeneidade da variância pode ser aceita ( $p=0,283$ ).

#### 5.4.2 Transesterificação utilizando etanol e etóxido de sódio

Para análise dos efeitos dos 3 fatores razão molar etanol:óleo pré-tratado, teor de catalisador etóxido de sódio e tempo de reação, foi empregado um planejamento fatorial com 12 ensaios e três repetições no ponto central. Desta forma, promoveu-se a transesterificação óleo anteriormente esterificado para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores obtidos no planejamento, conforme a matriz ilustrada na Tabela 17 e registrou-se as respostas observadas de rendimentos em massa de biodiesel e teor de ésteres.

Tabela 17 - Matriz de Planejamento fatorial  $3^3$  para síntese de ésteres etílicos

Experimento	Variáveis codificadas			Variáveis não codificadas			Variável resposta Rend. em massa (%)
	X1	X2	X3	Razão molar etanol:óleo	Tempo (min)	Catalisador (%)	
1	-1	-1	0	6	30	0,75	70,3
2	1	-1	0	12	30	0,75	76,9
3	-1	1	0	6	90	0,75	82,7
4	1	1	0	12	90	0,75	85,0
5	-1	0	-1	6	60	0,5	74,4
6	1	0	-1	12	60	0,5	75,3
7	-1	0	1	6	60	1	77,5
8	1	0	1	12	60	1	80,4
9	0	-1	-1	9	30	0,5	66,5
10	0	1	-1	9	90	0,5	82,3
11	0	-1	1	9	30	1	76,6
12	0	1	1	9	90	1	89,4
13 (C)	0	0	0	9	60	0,75	85,1
14 (C)	0	0	0	9	60	0,75	84,7
15 (C)	0	0	0	9	60	0,75	83,8

Os resultados de rendimento em massa, foram analisados pelo *software*. Os valores calculados de todos os efeitos principais, suas interações e erro padrão para a síntese de ésteres metílico de óleo de dendê esterificado em função

do rendimento em massa estão apresentados na Tabela 18, sendo os termos lineares associados à letra L e os termos quadráticos com Q.

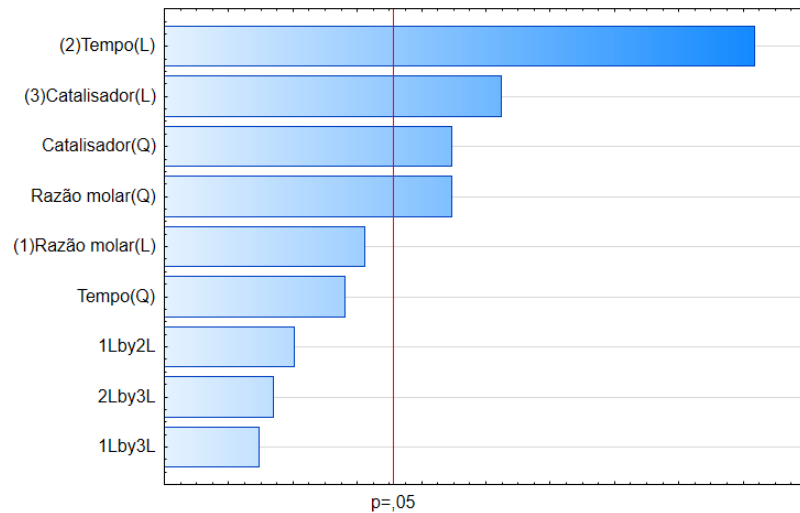
Dentre as variáveis analisadas somente tempo (L), catalisador (L e Q) e razão molar (Q) apresentaram significância estatística a nível de 95%, nenhuma das interações apresentou significância. Para que seja considerado significativo estatisticamente, o valor de p correspondente a variável deve ser menor do que 0,05, nível de significância de 95%.

Tabela 18 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente ao rendimento em massa de ésteres etílicos

	Valores dos efeitos	$\sigma^*$	t*(5)	p
<b>Média</b>	78,1	0,612	127,6	0,000
<b>Efeitos principais</b>				
Razão molar etanol:óleo (L)	3,18	1,49	2,12	0,0874
Razão molar etanol:óleo (Q)	3,83	1,10	3,47	0,0178
Tempo (L)	12,2	1,49	8,18	0,000442
Tempo (Q)	1,99	1,10	1,80	0,131
Catalisador (L)	6,35	1,49	4,23	0,00819
Catalisador (Q)	3,83	1,10	3,47	0,0177
<b>Interações</b>				
Razão molar e tempo	-2,16	2,12	-1,01	0,355
Razão molar e catalisador	1,00	2,12	0,471	0,657
Catalisador e tempo	-1,48	2,12	-0,697	0,516

Através do gráfico de Pareto (Figura 18), obtido no planejamento experimental, pode-se confirmar esses dados em forma gráfica.

Figura 18 - Gráfico de Pareto para o rendimento em massa do ésteres etílicos



Segundo o gráfico, dentre as variáveis lineares o tempo (L) é a variável que mais interfere no rendimento. Sendo que quanto maior o tempo maior o rendimento em ésteres etílicos, pois o coeficiente é positivo. Depois da quantidade de catalisador (L) é a variável que mais influencia, também influencia de forma positiva o rendimento, isto é, quanto maior a quantidade de catalisador maior será o rendimento ao final. A variável razão molar (Q) foi a que apresentou menos influência. Nenhuma das interações apresentou influência no processo.

A fim de se obterem os coeficientes para cada um dos parâmetros, submeteram-se os resultados expressos para cada combinação de níveis na matriz de planejamento para transesterificação utilizando etanol à análise de regressão. Os coeficientes de regressão dos fatores e suas interações, apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Coeficientes de Regressão para o rendimento em ésteres etílicos

	Valores dos efeitos	$\sigma^*$	$t^*(5)$	$p$
<b>Média</b>	84,5	1,22	69,0	0,00005
<b>Efeitos principais</b>				
Razão molar etanol:óleo (L)	1,59	0,749	2,12	0,0874
Razão molar etanol:óleo (Q)	-3,83	1,10	-3,47	0,0178
Tempo (L)	6,13	0,749	8,18	0,000442
Tempo (Q)	-1,99	1,10	-1,80	0,131
Catalisador (L)	3,17	0,749	4,23	0,00819
Catalisador (Q)	-3,83	1,10	-3,47	0,0177
<b>Interações</b>				
Razão molar e tempo	-1,08	1,06	-1,01	0,355
Razão molar e catalisador	0,500	1,06	0,471	0,657
Catalisador e tempo	-0,740	1,06	-0,697	0,516

Observa-se que todos os efeitos lineares e quadráticos, foram significativos, pois os valores de  $p$  foram menores que 0,05 e que, somente a interação razão molar com catalisador não foi estatisticamente significativa, pois o valor de  $p$  foi maior que 0,05. O modelo matemático que representa a variável resposta em função das variáveis estatisticamente significantes, é representado pela equação (5):

$$Y = 84,5 + 6,13 x_2 + 3,17 x_3 - 3,83 x_1^2 - 3,83 x_3^2 \quad (5)$$

O método mais utilizado para se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância (ANOVA) (Tabela 20). Na Tabela 21 segundo o Teste de Fischer, o qual permite verificar se determinado modelo pode ser usado para predições, observou-se que, a nível de confiança 95%, o valor calculado de  $F$  foi de 1191,62, enquanto que o valor de  $F$  tabelado foi de 19,38, indicando uma regressão significativa, visto que o valor calculado de  $F$  é quase sessenta e duas vezes maior que o  $F$  tabelado, sendo o modelo significativo para a predições futuras. Entretanto existem evidências de Falta de Ajuste a nível de confiança 95%, pois o valor calculado de  $F$  foi de 7,19 e o  $F$  tabelado foi de 19,1.

O valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 0,958, o que significa que 95,8% das variações no rendimento em massa de ésteres etílicos podem ser explicados pelo modelo ajustado, pode-se dizer que a regressão é

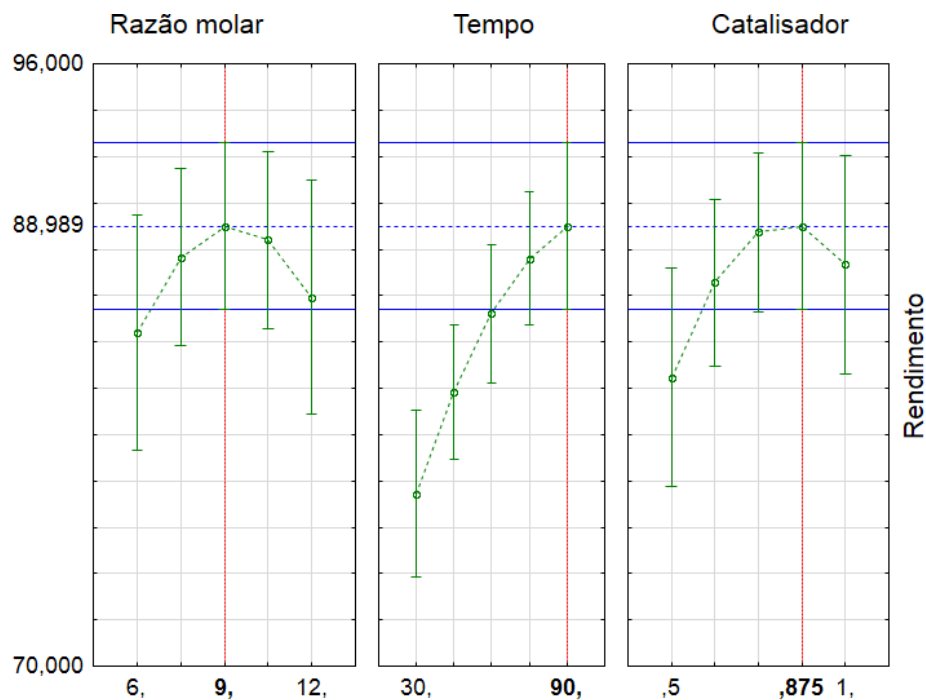
significativa e pode ser utilizada para fins preditivos, o valor do coeficiente de regressão ajustado ( $R_{aj}$ ) foi de 0,883, o que indica que 88,3% do modelo pode ser explicado pelas variáveis independente.

Tabela 20 - Análise de Variância do modelo matemático para rendimento de ésteres etílicos

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Valor de F		p
				Calculado	Tabelado	
Regressão	533,4	9	533,4	1191,6	19,3	
Razão molar (L)	20,2	1	20,2	45,1	18,5	0,0214
Razão molar (Q)	54,2	1	54,2	121,1	18,5	0,00816
Tempo (L)	301,3	1	301,3	673,2	18,5	0,00148
Tempo (Q)	14,6	1	14,6	32,7	18,5	0,0293
Catalisador (L)	80,7	1	80,7	180,4	18,5	0,00549
Catalisador (Q)	54,3	1	54,3	121,4	18,5	0,00814
Razão molar e tempo (L)	4,67	1	4,66	10,4	18,5	0,0840
Razão molar e catalisador (L)	1,00	1	1,00	2,2	18,5	0,273
Catalisador e tempo (L)	2,19	1	2,19	4,89	18,5	0,157
Falta de ajuste	21,5	3	7,19	16,0	19,1	0,0591
Erro	0,895	2	0,448			
Total	541,2	14				

Foram determinadas as condições ótimas das variáveis independentes, apresentadas na Figura 19 para posterior confecção das curvas de contorno e superfícies de resposta. A condição indicada pelo software como ótima foi a que emprega razão molar álcool:óleo 9:1; tempo de 90 min e 0,875% de catalisador etóxido de sódio com rendimento em massa de ésteres etílicos de 88,9%.

Figura 19 – Condição otimizada das variáveis independentes para obtenção de ésteres etílicos



Com as condições otimizadas definidas, plotou-se as superfícies de respostas e as curvas de contorno do rendimento em massa de ésteres etílicos em função de todas as variáveis, para observação das melhores faixas de respostas, conforme ilustrado na Figura 20, 21 e 22.

Figura 20 – Superfície de resposta e curva de contorno razão molar e tempo para obtenção de ésteres etílicos

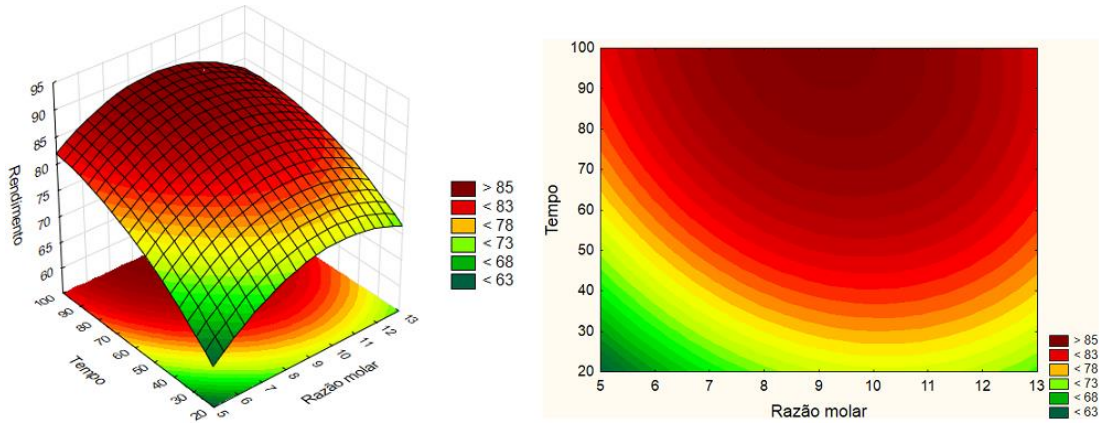


Figura 21 – Superfície de resposta e curva de contorno razão molar e tempo para obtenção de ésteres etílicos

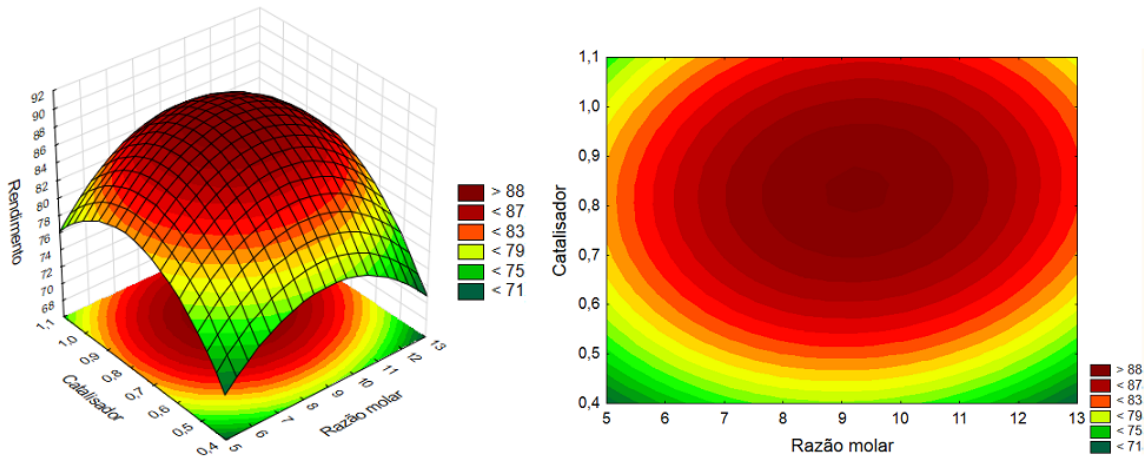
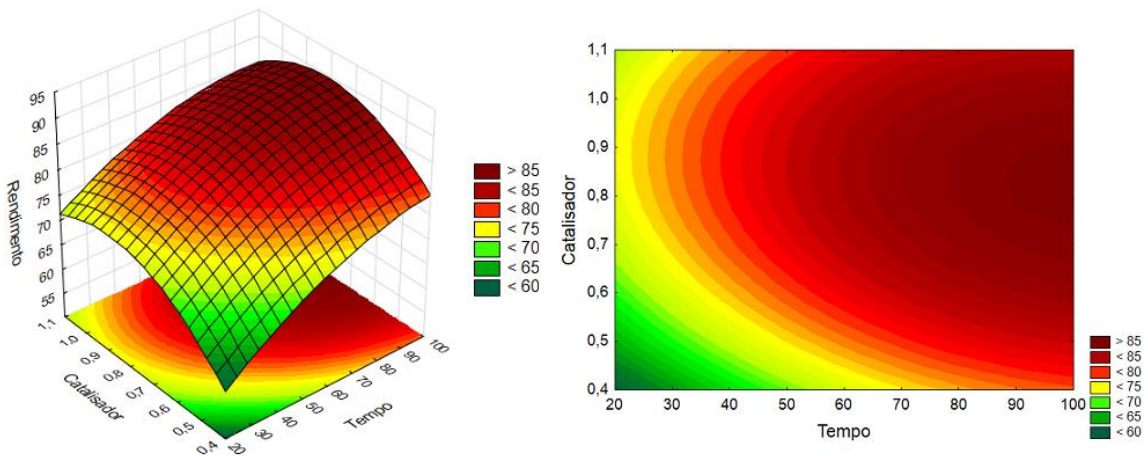


Figura 22 – Superfície de resposta e curva de contorno tempo e catalisador para obtenção de ésteres etílicos



Na interação entre razão molar e tempo (Figura 20) pode-se notar que o efeito da interação resulta em um rendimento superior a 90% em massa de ésteres etílicos quando se emprega razão molar 9:1 etanol:óleo e tempo de 90 min. No caso da interação razão molar e catalisador (Figura 21), a proporção molar 9:1 e 0,875% de catalisador etóxido sódio resulta em rendimentos superiores a 87%. Já a interação entre tempo e catalisador (Figura 22) resulta em rendimentos em massa superiores a 85% quando empregado tempo de 90 min e 0,875% de catalisador.

Para verificar a validade do modelo para fins preditivos, foram realizadas transesterificações do óleo pré-tratado com as condições otimizadas. O rendimento em massa médio encontrado, em triplicata, foi de 87,6%, com desvio padrão de  $\pm 1,24$ . O teste t constatou que não houve diferença significativa entre o valor médio obtido e o valor apontado pela otimização ( $p=0,0719$ ). O teste de Tukey, também indicou que não houve diferença significativa ( $p=1,00$ ), e o teste de Levene's indicou que a hipótese de homogeneidade da variância pode ser aceita ( $p=0,305$ ).

## 5.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS

As condições otimizadas indicadas nos planejamento para síntese dos ésteres metílicos e etílicos foram submetidas a análises físico-químicas, para determinação de suas especificações técnicas. Para essa caracterização foram tomadas como base para comparação as normas da ANP nº 14.

Na Tabela 21 estão apresentados os valores encontrados na caracterização. Observa-se no caso da condição otimizada na transesterificação utilizando metanol (ésteres metílicos) que somente o parâmetro teor de água não atendeu à legislação vigente, indicando a necessidade de uma nova etapa de secagem dos ésteres metílicos.

Na caracterização dos ésteres etílicos, os parâmetros teor de éster, glicerina livre e teor de água não atingiram os limites estabelecidos. O valor de glicerina livre fora do limite estabelecido demonstra a necessidade de uma purificação dos ésteres ao final da transesterificação mais eficiente, de maneira similar, para o teor de água também é necessário uma etapa de secagem mais efetiva, que atinja o valor estabelecido pela legislação. O teor de ésteres indica que

a reação de transesterificação não foi completa, provando o baixo rendimento em ésteres.

Tabela 21 - Análises físico-químicas dos ésteres metílicos e etílicos

<b>Análise físico-química</b>	<b>Ésteres metílicos</b>	<b>Ésteres etílicos</b>	<b>Limites (B100)*</b>
Ponto de fulgor (°C)	137,4	143,4	100 (min.)
Teor de éster (% massa)	96,9	80,2	95,6 (min.)
Monoacilglicerol (% massa)	0,11	0,26	0,80 (máx.)
Diacilglicerol (% massa)	0,01	0,05	0,20 (máx.)
Triacilglicerol (% massa)	0	0	0,20 (máx.)
Glicerina livre (% massa)	0	0,03	0,02 (máx.)
Glicerina total (% massa)	0,03	0,11	0,25 (máx.)
Metanol (% massa)	ND	0,001 (etanol)	0,20 (máx.)
Índice de iodo (g I <sub>2</sub> /100 g)	59,9	58,2	Anotar
Índice de acidez (mg <sub>KOH</sub> g <sup>-1</sup> )	0,27	0,32	0,50 (máx.)
Estabilidade à oxidação a 110°C (h)	21,1	11,01	6 (min.)
Teor de água (mg kg <sup>-1</sup> )	321,2	335,4	200 (máx.)
Massa específica a 20°C (kg m <sup>3</sup> )	873,2	864	850 a 900

\*Fonte: ANP (2012)

## 5.6 CROMATOGRAFIA DAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS

Os ésteres metílicos e etílicos obtidos a partir da transesterificação do óleo pré-tratado de dendê, empregando as condições ótimas das variáveis, foram analisadas por Cromatografia CG-FID, conforme Figura 23 e 24.

Figura 23 – Cromatograma do produto de transesterificação dos ésteres metílicos

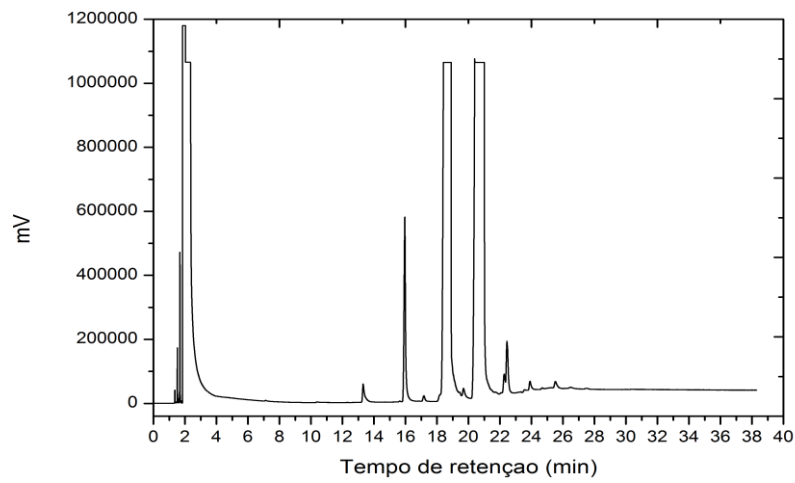
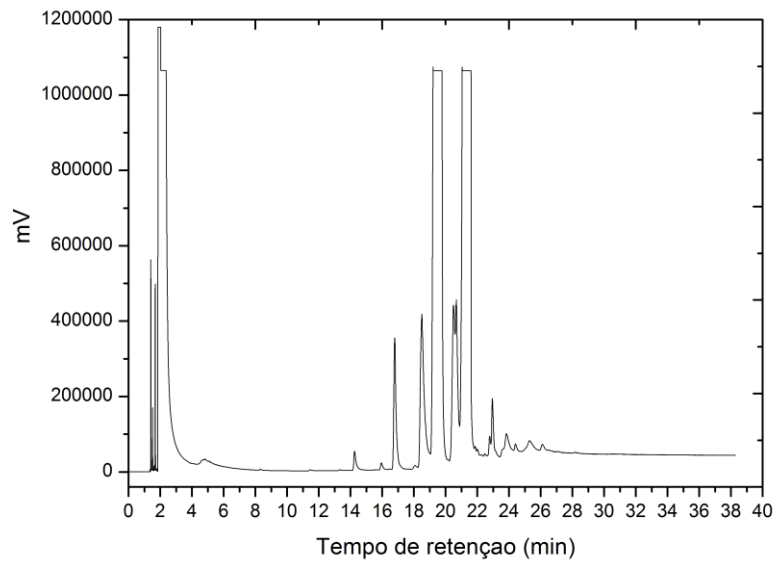


Figura 24 - - Cromatograma do produto de transesterificação dos ésteres etílicos



Em ambos os cromatogramas (Figura 24 e 25) pode-se perceber um pico intenso próximo a dois minutos de retenção, esse pico é do ésteres oriundos do ácido palmítico (C16:0), já na região entre 18 e 22 min, encontram-se dois picos intensos, os quais representa os ésteres provenientes do ácido esteárico (C18:0) e

do ácido oleico (C18:1), respectivamente. Resultados similares foram relatados por Rocha (2012) trabalhando com a síntese de ésteres metílicos de óleo de dendê.

## 5.7 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO

As Figuras 25 e 26 apresentam as bandas de absorção obtidas dos espectros de infravermelho das amostras de ésteres metílicos e etílicos respectivamente, para avaliar as suas bandas características.

Figura 25 – Espectro na região do infravermelho dos ésteres metílicos

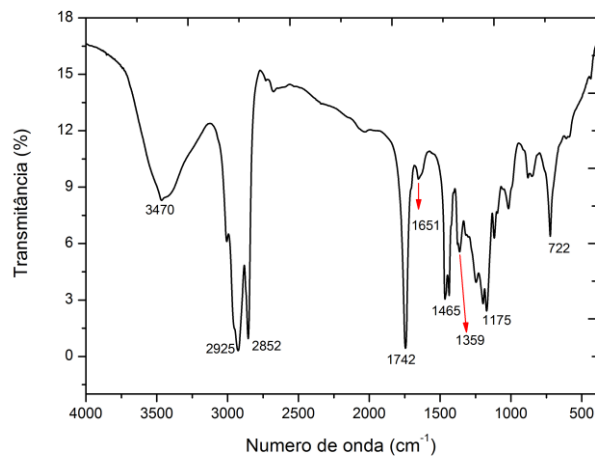
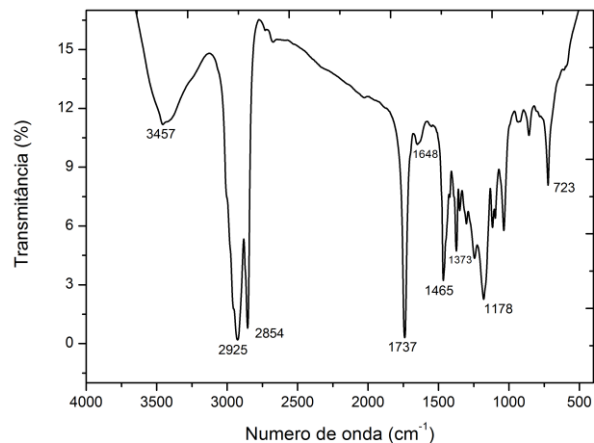


Figura 26 - Espectro na região do infravermelho dos ésteres etílicos



Pode-se observar que ambos os espectros apresentam bandas nítidas e intensas na região de  $1740\text{ cm}^{-1}$ , referentes à frequência de estiramento do grupo carbonila (C=O), característico dos ésteres saturados, e na região de aproximadamente  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , referentes à ligação C-H de alcanos de longa. Também próximo a  $1175\text{ cm}^{-1}$  uma banda média relacionada à deformação axial C-O do éster. Já na região de  $1465\text{ cm}^{-1}$ , a banda foi atribuída à deformação angular simétrica no plano metileno ( $\delta_s\text{ CH}_2$ ). Na região de  $1300\text{ cm}^{-1}$  a banda com intensidade média é referente à deformação angular simétrica C-H do grupo metila ( $\text{CH}_3$ ). A banda próxima a  $1600\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento C=C e pode ser atribuída ao metil éster presente na amostra. Moura (2008) e Silva (2005), estudando a síntese de ésteres metílico de sebo bovino e a síntese de ésteres etílicos de óleo de andiroba, respectivamente, encontraram bandas similares ao encontrados nos espectros de infravermelho do presente trabalho.

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados previstos e obtidos nos experimentos foi possível concluir que o óleo de dendê (ou óleo de palma) submetido ao pré-tratamento por esterificação dos ácidos graxos livres, antecedendo a transesterificação do mesmo, apresentou viabilidade técnica para ser utilizado como matéria-prima na obtenção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos) utilizando catalisadores homogêneos básicos (metóxido de sódio e/ou etóxido de sódio). O rendimento em massa dos ésteres como principal produto em todas as reações de transesterificação do óleo de dendê isento da fração de ácidos graxos livres, com índice de acidez de 0,3280 mgKOH g<sup>-1</sup>, foi considerado satisfatório.

O método estatístico utilizado indicou a possibilidade de rendimento de ésteres metílicos e etílicos superior a 90% e 88% em massa, respectivamente. No caso da metanólise, o rendimento máximo foi com a razão molar de álcool:triglicerídeo igual a 7,5:1; tempo de reação igual a 90 min e 1% do catalisador metóxido de sódio. Já na etanólise, o rendimento máximo foi obtido quando utilizada a razão molar de 9:1; tempo de reação igual a 90 min e 0,875% do catalisador etóxido de sódio.

Decorrente das várias etapas de lavagem para remoção da glicerina residual do produto de transesterificação resultante da metanólise, a secagem dos ésteres é uma etapa determinante para que o produto principal possa atender à legislação vigente no que diz respeito ao limite máximo de água no biodiesel. Contudo o teor de água no biodiesel de dendê encontrado no trabalho, para metanólise 321,27 mg kg<sup>-1</sup> e na etanólise 335,41 mg kg<sup>-1</sup>, não atendeu à legislação que determina 200 mg kg<sup>-1</sup>, indicando a necessidade de aperfeiçoamento dessa etapa. O biodiesel de mistura (metílico e etílico), também não atendeu à legislação, 319,54 e 321,85 mg kg<sup>-1</sup>.

A complicação de se utilizar o biodiesel de dendê consiste no fato de que a matéria prima, óleo de dendê, é constituído em grande parte por triglicerídeos de ácidos graxos saturados, e assim, os ésteres obtidos na transesterificação atribui ao biodiesel elevado ponto de entupimento. O ponto de entupimento do biodiesel de dendê por metanólise encontrado foi de 17°C e por etanólise 19°C, acima do valor exigido pela ANP que varia de 14 a 5°C.

Dando continuidade e aprofundando a temática abordada na dissertação, temos as seguintes propostas:

a) Utilização de catalisadores heterogêneos, por exemplo, óxido de cálcio (CaO), para as reações de transesterificação do óleo de dendê, metanólise e etanólise, comparando com o rendimento obtido com catálise homogênea neste trabalho;

b) Utilização de mistura de óleo de dendê com óleo de soja para avaliação das características físico-químicas da matéria como potencial para produção de biodiesel;

c) Preparar emulsões do biodiesel de dendê com o diesel de petróleo e realizar ensaios físico-químicos com o B2, B5, B10, B20, B30, B50 e B80 de acordo com a legislação vigente;

d) Caracterizar e comparar a composição de gases resultantes da combustão de biodiesel de dendê e das emulsões com o diesel de petróleo.

## REFERÊNCIAS

ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M. R.; NAJAFI, G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, v. 63, p. 138–148, 2012.

AHMAD, A. L.; YASIN, N. H. M.; DEREK, C. J. C.; LIM, J. K. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 584–593, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **AOCS Cd 1-25**, Wijs Method for Iodine Value, 2002.

\_\_\_\_\_. **AOCS Cd 3-25**, Determination of Saponification Value, 2002.

\_\_\_\_\_. **AOCS Cd 3d –63**, Acid Value for Fats and Oils, 2002.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Resolução n. 14, de 11 de maio de 2012. **Regulamento Técnico n. 05/2012**. Brasília: Diário Oficial da União, nº. 390.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6304**, Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration, 2007.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, p. 437-443, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14065**, Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR 14448**, Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrico, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR 14598**, Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR 15341**, Biodiesel - Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR 15342**, Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR 15343**, Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR 15344**, Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR 15764**, Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa, 2009.

AZEVEDO, R. **Embrapa discute viabilidade do dendê no Brasil**. 2005. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2005/folder.2005-06-01.2796884275/foldernoticia.2005-06-20.1902290580/noticia.2005-06-24.5992199823/>>. Acesso em: 20 fev. 2012.

BANERJEE, A.; CHAKRABORTY, R. Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production - A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, p. 490–497, 2009.

BARROS NETO, B; SCARMÍNIO, I. S; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 3 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001. 300p.

BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÁ, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411-420, 2013.

BOONS, F.; MENDOZA, A. Constructing sustainable palm oil: how actors define sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, p. 1686-1695, 2010

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for experimenters, an introduction to design, data analysis, and model building**. New York: John Wiley & Sons, 537 p., 1978.

BRANDÃO, K. S. R. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico do óleo de mamona (*Ricinus communis* L.) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR)**. 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão. São Luís, 2007.

CÉSAR, A. da S.; BATALHA, M. O. Brazilian biodiesel: The case of the palm's social projects. **Energy Policy**, v. 56, p 165–174, 2013.

CÉSAR, A. da S.; BATALHA, M. O. Biodiesel in Brazil: History and relevant policies. *African journal of agricultural research*, v. 5, p. 1147-1153, 2010.

CÉSAR, A. da S.; BATALHA, M. O.; ZOPELARI, A. L. M. S. Oil palm biodiesel: Brazil's main challenges. **Energy**, v. 60, p. 485–491, 2013.

CHENG, J. J.; TIMILSINA, G. R. Status and barriers of advanced biofuel technologies: A review. **Renewable Energy**, v. 36, p. 3541-3549, 2011.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v. 23, p. 531-537, 2000.

CUNHA, M. E. da. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. 2008. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 14–34, 2009.

EUROPÉEN NORMALISATION. **EN 14111**, Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value, 2003.

\_\_\_\_\_. **EN 14112**, Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2003.

GANESAN, D.; RAJENDRAN, A.; THANGAVELU, V. An overview on the recent advances in the transesterification of vegetable oils for biodiesel production using

chemical and biocatalysts. **Reviews in Environmental Science Biotechnology**, v. 8, p. 367–394, 2009.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097–1107, 2005.

GHADGE, S. V.; RAHEMAN, H. Process optimization for biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 379-384, 2006.

GUZATO, R. **Otimização da metodologia tdsp para produção de biodiesel e projeto de planta piloto**. 2010. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

HAMEED, B. H.; LAI, L. F.; CHIN, L. H. Process optimization for biodiesel production from waste cooking palm oil (*Elaeis guineensis*) using response surface methodology. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 1040-1044, 2009.

HAMEED, B. H.; LAI, L. F.; CHIN, L. H. Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: An optimized process. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 606-610, 2009.

HAZIR, M. H. M.; SHARIFF, A. R. M. Oil Palm Physical and Optical Characteristics from Two Different Planting Materials. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, v. 3, p. 953-962, 2011.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1502–1514, 2009.

JANSRI, S.; PRATEEPCHAIKUL, G.; RATANAWILAI, S. B. Acid-Catalyzed Esterification: A Technique for Reducing High Free Fatty Acid in Mixed Crude Palm Oil. **Kasetsart Journal: Natural Science**, v. 41, p. 555-560, 2007.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 500–518, 2010.

LANGEVIN, M. S. Social Inclusion, Environmental Sustainability, and Brazil's National Biodiesel Production and Use Policy: The Critical Case of Agropalma. **Renewable Energy Law & Policy Review**, v. 2, p. 223-232, 2011.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, p. 1083–1095, 2010.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, p. 216-221, 2008.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

MEKHILEF, S.; SIGA, S.; SAIDUR, R. A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 1937–1949, 2011.

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

MILINSK, M. C. **Análise comparativa entre oito métodos de esterificação na determinação quantitativa de ácidos graxos em óleo vegetal**. 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2007.

MORAES, M. S. A. **Biodiesel de sebo: avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

MORITA, T; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**, 2. ed. Editora Edgar Blucher. 1995, 276p.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 892–895, 2008.

MOURA, K. R. M. M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional**

**(DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica.** 2008. 126 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2008.

MIRANDA, R. de M. e MOURA, R. D. Óleo de palma, alternativa ao óleo diesel como combustível para geradores de energia em comunidades da Amazônia. In: III ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL. Campinas, 2000. Disponível em: <[http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=MSC0000000022000000200042&lng=pt&nrm=abn](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200042&lng=pt&nrm=abn)>. Acesso em: 20 fev. 2014.

NARASIMHARAO, K.; LEE, A.; WILSON, K. Catalysts in Production of Biodiesel: A Review. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v.1, p. 19–30, 2007.

NORIEGA, P.; ROPKE, C. D.; CAMILO, C. M.; FREITAS, P. C. D.; BARROS, S. B. M. Avaliação por análise fatorial das condições da extração do 4-nerolidilcatecol de *Pothomorphe umbellata* (L). Miq. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, p. 262-269, 2005.

OILSEEDS: **Word Markets and Trade**. Washington: USDA, jun, 2011. Disponível em: <<http://www.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2014.

ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; HONNERY, D. Life cycle cost and sensitivity analysis of palm biodiesel production. **Fuel**, v. 98, p. 131–139, 2012.

ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; NORHASYIMA, R. S. Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 3501–3515, 2011.

PADULA, A. D.; SANTOS, M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energy Policy**, v. 44, p. 395-405, 2012.

PAPONG, S.; CHOM-IN, T.; NOKSA-NGA, S.; MALAKUL, P. Life cycle energy efficiency and potentials of biodiesel production from palm oil in Thailand. **Energy Policy**, v. 38, p. 226–233, 2010.

PEREIRA, P. S. **Aumentar os serviços de energia no Brasil de maneira econômica e com menos prejuízo.** 2010. 41 f. Monografia (Pós-Graduação Lato Sensu) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Candido Mendes. Rio de Janeiro, 2010.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1313-1330, 2005.

PIPPO-ALONSO, W.; ALBERTERIS, L. A. M.; PINO, G. G.; DUVOISIN JUNIOR, S. Practical implementation of liquid biofuels: The transferability of the Brazilian experiences. **Energy Policy**, v. 60, p. 70–80, 2013

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, p. 5393–5398, 2007.

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

PORTELA, F. M. **Efeito da catálise ácida e alcalina na produção e propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de pinhão-mansão**. 2011. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2011

PRATEEPCHAIKULA, G.; SOMNUKB, K.; ALLEN, M. Design and testing of continuous acid-catalyzed esterification reactor for high free fatty acid mixed crude palm oil. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 784–789, 2009.

ROCHA, E. G. A. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido nos sistemas ternários biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina e biodiesel de óleo de palma + etanol + água**. 2012. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2012.

RAZUAN, R.; FINNEY, K. N.; CHEN, Q.; SHARIFI, V. N.; SWITHENBANK, J. Pelletised fuel production from palm kernel cake. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 609–615, 2011.

RUPILIUS, W.; AHMAD, S. Palm oil and palm kernel oil as raw materials for basic oleochemicals and biodiesel. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 433–439, 2007.

SANDE, L. **Secretaria da Indústria, Comércio e Mineração da Bahia – SICM/BA. Diagnóstico da Cadeia Produtiva do Dendê no Baixo Sul da Bahia**, 2002.

SANTOS, S. F. M.; SOUZA, R. L. A.; ALCÂNTARA, S. R.; PINTO, G. A. S.; SILVA, F. L. H. da; MACESO, G. R. Aplicação da metodologia de superfície de resposta no estudo da produção de pectinase por fermentação em estado sólido do pedúnculo de caju. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.10, p.101-109, 2008

SILALERTRUKSA, T.; GHEEWALA, S. H. Environmental sustainability assessment of palm biodiesel production in Thailand. **Energy**, v. 43, p. 306-314, 2012.

SILALERTRUKSA, T.; BONNET, S.; GHEEWALA, S. H. Life cycle costing and externalities of palm oil biodiesel in Thailand. **Journal of Cleaner Production**, v. 28, p. 225-232, 2012.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. 64 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

SIVASAMY, A.; CHEAH, K. Y.; FORNASIERO, P.; KEMAUSUOR, F.; ZINOVIEV, S.; MIERTUS, S. Catalytic Applications in the production of biodiesel from vegetable oils. **ChemSusChem**, v. 2, p. 278–300, 2009.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4732–4745, 2011.

SOUZA, S. P.; ÁVILA, M. T.; PACCA, S. Life cycle assessment of sugarcane ethanol and palm oil biodiesel joint production. **Biomass and Bioenergy**, v. 44, p. 70-79, 2012.

SUPPALAKPANYA, K.; RATANAWILAI, S.B.; NIKHOM, R.; TONGURAI, C. Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction using continuous microwave system. **Songklanakarin Journal of Science Technology**, v. 33, p. 79-86, 2011.

SUPPALAKPANYA, K.; RATANAWILAI, S.B.; TONGURAI, C. Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction with a microwave system. **Fuel**, v. 89, p. 2140-2144, 2010.

STATISTICA. **Statistica for Windows Software**. v.9.0, Tulsa, OK, USA, 2009.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, p. 569–575, 2007.

UBRABIO. **O biodiesel e sua contribuição ao desenvolvimento brasileiro**. Editora FGV Projetos. 36 p. 2010.

VELJKOVIC, V. B.; LAKICEVIC, S. H.; STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L. Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. **Fuel**, v. 85, p. 2671–2675, 2006.

VENTURIERI, A. Zondendê x Amarelecimento Fatal. **Agroenergia em Revista**, n. 2, 2011.

ZANETTE, A. F. **Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos**. 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2010.

ZHU, H. W.; ZONGBIN, W. U.; CHEN, Y.; ZHANG, P.; DUAN, S.; LIU, X.; MAO, Z. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. 5, p. 391 – 396, 2006.

YEE, K. F.; TAN, K. T.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. Life cycle assessment of palm biodiesel: Revealing facts and benefits for sustainability. **Applied Energy**, v. 86, p. S189–S196, 2009.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S.K. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 2741–2751, 2011.

## APÊNDICE – METANOLÍSE E ETANOLÍSE DE MISTURA DE ÓLEO DE SOJA COM SEBO BOVINO

Considerando que a principal matéria prima para a produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja com adição de até 40 % de gordura, entre algumas outras matérias primas alternativas; e considerando também que a principal rota de transesterificação utilizada no Brasil é a metanólise, foram realizados ensaios contendo mistura de óleo de soja com o sebo bovino utilizando catalisador químico em metanol e/ou etanol, todos cedidos pela BIOPAR – Bioenergia do Paraná.

Com o objetivo de testar e verificar a eficiência de conversão dos triglicerídeos do óleo de Palma comparada ao processo industrial de produção do biodiesel de óleo de soja com adição de gordura animal, assim como, verificar a qualidade dos ésteres obtidos para uso como biodiesel, foi realizada a transesterificação utilizando o mistura de óleo de soja com sebo bovino (60:40 %) em mistura com metanol e etanol na razão molar álcool:mistura 6:1. Foi utilizado 1% de catalisador, metóxido ou etóxido de sódio e tempo de reação em torno de 60 minutos.

As reações de transesterificação foram conduzidas em balão de vidro com três bocas e capacidade para 500 mL. A reação foi conduzida sob refluxo e agitação constante. Foram pesadas 250 g de mistura aquecida até 60 °C. O álcool e o catalisador foram misturados até total solubilização. O produto da reação foi lavado inicialmente com água destilada a 60 °C e as demais lavagens foram feitas com solução de ácido acético 0,01 M a 60 °C. Durante as etapas de lavagens foi monitorado o pH da água de lavagem, o qual permaneceu próximo de 7. As impurezas, o álcool em excesso, o catalisador residual e a glicerina. Em cada lavagem, deixou-se a mistura (ésteres/água) em repouso num funil de decantação, a fim de promover a completa separação das fases.

Finalizou-se o processo retirando-se os traços de água do produto principal em chapa aquecedora a 100 °C durante 1 h. Os produtos da transesterificação por metanólise e etanólise dos triglicerídeos, foram submetidos às análises físico-químicas para caracterização, segundo as especificações da ANP. Na Tabela 23 estão apresentados os valores encontrados nos ensaios físico-químicos.

Dentre os valores determinados, especificados de acordo com a ANP para biodiesel comercializado no Brasil, apenas três deles não estiveram de

acordo com os padrões de qualidade: teor de ésteres etílicos, estabilidade oxidativa e teor de água para ambos, foram os parâmetro que não atenderam a legislação vigente.

Na Tabela 22 são apresentados os valores encontrados para a caracterização físico-química dos ésteres metílicos e etílicos.

Tabela 22 - Ensaio físico-químicos realizados com o produto da metanólise e da etanolise utilizando como matéria prima o mistura de óleo de soja com sebo bovino

<b>Análise físico-química</b>	<b>Ésteres metílicos</b>	<b>Ésteres etílicos</b>	<b>Limites (B100)*</b>
Ponto de fulgor (°C)	153,7	154,7	100
Teor de éster (% massa)	97,2	86,3	95,6
Monoacilglicerol (% massa)	0,07	0,19	0,80
Diacilglicerol (% massa)	0,01	0,02	0,20
Triacilglicerol (% massa)	0	0	0,20
Glicerina livre (% massa)	0	0	0,02
Glicerina total (% massa)	0,01	0,01	0,25
Metanol (% massa)	ND	ND	0,20
Índice de iodo (g I <sub>2</sub> /100 g)	40,2	42,8	Anotar
Índice de acidez (mg <sub>KOH</sub> g <sup>-1</sup> )	0,47	0,45	0,50
Estabilidade à oxidação a 110°C (h)	5,58	5,75	6
Teor de água (mg kg <sup>-1</sup> )	319,5	321,8	200
Massa específica a 20°C (kg m <sup>3</sup> )	872,4	873,1	850 a 900

Fonte: ANP (2012)

Similar ao que ocorreu com a transesterificação com o óleo de dendê, alguns parâmetros não atenderam os parâmetros estabelecidos pela legislação vigente. Dentre os resultados encontrados o rendimento em ésteres, para os ésteres etílicos de mistura, estabilidade oxidativa e teor de água para ambos, foram os parâmetro que não atenderam a legislação vigente. No caso do óleo de dendê, a estabilidade oxidativa atendeu aos parâmetros, mas o teor de água, para ambas os ésteres, metílicos e etílicos, e o teor de ésteres, para os ésteres etílicos, não atenderam aos parâmetros, indicando a necessidade de melhorias no processo de secagem.

## ANEXO A - MÉTODOS EMPREGADOS NAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE DENDÊ

### Determinação do índice de acidez

O índice de acidez é o número de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra de óleo. A determinação do índice de acidez para o óleo de dendê foi realizada com base nos métodos AOCS Cd 3d - 63.

Em erlenmeyer com capacidade para 125 mL foi dissolvido 2g de amostra de óleo com 25 mL de solução neutra de éter etílico-álcool etílico (2:1 v/v). Após adição de duas gotas de solução 1 % de fenolftaleína foi feita a titulação com solução padrão de hidróxido de potássio 0,1 N até coloração rósea persistente. A determinação do índice de acidez foi calculada em função do volume de solução básica gasta na titulação. Os resultados foram determinados utilizando-se a equação 6.

$$i = N.V.E.f/m \quad (6)$$

Onde:

i = índice de acidez em  $\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$  de óleo

N = volume de solução de base (KOH ou NaOH) gasto na titulação em ml

V = volume de base gasta na titulação em ml

E = equivalente-grama da base (NaOH ou KOH) em gramas

f= fator de correção da normalidade da solução da base

m = massa da amostra em gramas

### Índice de saponificação

O índice de saponificação foi definido como a quantidade de hidróxido de potássio necessária para saponificar totalmente 1g de óleo ou gordura. O índice de saponificação foi determinado com base no método AOCS Cd 3-25. O índice de saponificação foi usado para calcular a massa molar média (MM) da amostra de óleo de dendê que foi empregada para o cálculo da quantidade de

regentes (estequiometria) e quantificação (rendimento) dos produtos das reações de transesterificação.

Uma alíquota de 2 g de óleo foi adicionada em erlenmeyer de 250 mL com 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 M. A solução foi mantida em refluxo e agitação durante 30 minutos. Logo após foram adicionadas duas gotas do indicador fenolftaleína e realizada a titulação a quente com ácido clorídrico 0,5 M até que a coloração rósea desapareceu. Paralelamente, foi feita a titulação do “branco” nas mesmas condições, mas sem a presença do óleo. A diferença entre a quantidade de ácido clorídrico gasto nas duas titulações é equivalente a quantidade de hidróxido de potássio gasto na saponificação, através da equação 7 calculou-se o índice de saponificação do óleo.

$$I_s = Eq.M.f.(V_b - V_g)/m_o \quad (7)$$

$I_s$  = índice de saponificação em  $mg_{KOH} g^{-1}$  de óleo

$M$  = molaridade da solução de KOH (mol/L)

$V_b$  = volume de KOH gasto na titulação do branco em ml

$V_g$  = volume de KOH gasto na titulação da amostra em ml

$E$  = equivalente-grama do KOH em gramas

$f$  = fator de correção da normalidade da solução da base

$m_o$  = massa da amostra em gramas

### **Índice de iodo**

O índice de iodo é utilizado para quantificar o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo. É expresso como a massa de iodo absorvida por 100 gramas de amostra. A determinação do índice de iodo foi feita baseado no método AOCS Cd 1-25.

A massa de 0,2 g do óleo de dendê foi adicionada em erlenmeyer com capacidade para 500 mL, contendo 25 mL de tetracloreto de carbono. Com auxílio de uma bureta de 50 mL adicionou-se 25 mL de solução de Wijs sob agitação branda. O sistema foi deixado em repouso por 30 min ao abrigo da luz à temperatura de 25 °C. Adicionou-se 20 ml de solução de iodeto de potássio a 25 % e 100 ml de água previamente fervida e resfriada. Foi feita uma titulação com solução de

tiosulfato de sódio 0,1 N até obtenção de coloração amarelada na solução. Adicionou-se 1 mL de solução de amido 0,5 %, ocorrendo mudança de coloração para o azul, e a continuidade da titulação até o desaparecimento da coloração azul. Analogamente foi realizada a titulação do “branco”. A equação 8 foi empregada para cálculo do índice de iodo.

$$I_{\text{iodo}} = (V_b - V_a) \cdot f \cdot 1,27 / m_a \quad (8)$$

Onde:

$I_{\text{iodo}}$  = índice de iodo

$V_a$  = volume em ml da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação da amostra de óleo

$V_b$  = volume em ml da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação do branco (ensaio realizado sem amostra).

$m_a$  = massa de amostra de óleo em gramas

$f$  = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N.

### **Teor de umidade**

O teor de água contida no óleo foi determinado em um equipamento analisador de umidade através da titulação em Karl Fischer (Modelo Titroline KFtrace), segundo normativa ASTM D 6304.