



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

EXTRAÇÃO E OBTENÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS POR REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO A PARTIR DO ÓLEO DE MACAÚBA

Gredson Keiff Souza
Químico, UNIPAR, 2008
Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá, como
parte dos requisitos necessários para
obtenção do Grau de Mestre em Bioenergia,
Área de concentração Biocombustível.

MARINGÁ – PR - BRASIL

Fevereiro, 2014

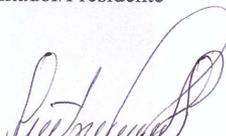
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por **Gredson Keiff Souza** perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 14 de fevereiro de 2014.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Orientador/Presidente



Prof. Dr. João Inácio Soletti
Membro



Prof. Dr. Helton José Alves
Membro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S729e Souza, Gredson Keiff
Extração e obtenção de ésteres etílicos por
reação de esterificação a partir do óleo de macaúba
/ Gredson Keiff Souza. -- Maringá, 2014.
72 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Bioenergia, 2014.

1. Óleos vegetais - Extração. 2. Óleos vegetais -
Macaúba. 3. Ésteres etílicos. 4. Óleos vegetais -
Tecnologia industrial I. Pereira, Nehemias Curvelo,
orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro
de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.
Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. III.
Título.

CDD 21.ed.665

MGC-001121

“Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas”
Antoine de Saint-Exupéry

Agradecimentos

A Deus, por colocar na minha vida tantas pessoas especiais e pelos seus Feitos.

A minha companheira e esplendida Mae Roseli Lopes. Ao meu pai Gerson ao meu Irmão Gelison e Esposa, Minha Irmãzinha Bruna e aos meus avos. Por ser meus alicerces, pelo amor infinito, força, incentivo e de continuamente atenção. Pela companhia diária e confiança na minha capacidade de lutar para conquistar meus objetivos.

A Minha Noiva Miriany Segura Moreti, pelo companheirismo, amor e paciência.

Ao professor Nehemias Curvelo Pereira, meus sinceros agradecimentos, pela confiança, amizade e todo os estímulo, que tanto contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

A Professora Maria Carolina Sergi Gomes, pela colaboração durante o projeto.

Ao professor Pedro Augusto Arroyo, pelos conhecimentos transmitidos e pela amizade desenvolvida.

Aos acadêmicos Fabio Henrique Oliveira da Silva, Thais Lima, Denilson Oliveira Francisco, Franco Leonardo e a Emanuel Barros.

Aos amigos de pós-graduação, Maraisa Lopes Meneses, Sandro Oliveira Martins, Janaina Fernandes Medeiro, Raquel Stroher, Douglas Aguiar (Tatu), Andreia Cristina Oro e a Rodrigo Zunta Raia. Pela troca de experiências e pelos bons momentos vividos durante a realização deste trabalho.

Ao Seu Fioris e Orivaldo.

A Capes pelo auxílio financeiro.

Aos funcionários, colegas e amigos do Departamento de Engenharia Química da UEM e a todas as pessoas que, de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho e para esta etapa de minha vida.

A todos, meus sinceros agradecimentos.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. <i>A Palmeira e o óleo de macaúba.....</i>	4
2.2. <i>Óleos vegetais.....</i>	7
2.3. <i>Ácidos graxos saturados.....</i>	8
2.3.1. <i>Ácidos graxos insaturados</i>	9
2.3.2. <i>Ácidos graxos polinsaturados</i>	10
2.4. <i>Extração do óleo da amêndoa.....</i>	10
2.5. <i>Biodiesel</i>	11
2.5.1. <i>Reação de transesterificação.....</i>	11
2.5.2. <i>Obtenção de ésteres por transesterificação etílica de óleos vegetais</i>	13
2.5.3. <i>Reação de transesterificação por catálise ácida.....</i>	14
2.6. <i>Esterificação.....</i>	16
2.6.1. <i>Obtenção de ésteres por reação de esterificação etílica de óleos vegetais.....</i>	16
2.6.2. <i>Catalisador.....</i>	16
2.6.3. <i>A água na purificação do biodiesel.....</i>	17
2.7. <i>Especificações do Biodiesel.....</i>	17
2.8. <i>Viscosidade</i>	18
2.9. <i>Índice de acidez.....</i>	20
2.10. <i>Densidade</i>	21
2.11. <i>Teor de Umidade.....</i>	22
3. METODOLOGIA.....	23
3.1. <i>Amêndoa de Macaúba</i>	23
3.1.1. <i>Extração do óleo de amêndoa</i>	24
3.2. <i>Óleo Polpa.....</i>	25
3.3. <i>Caracterização do Óleo da Polpa e Amêndoa</i>	25
3.3.1. <i>Análise da composição dos ácidos graxos</i>	26
3.3.2. <i>Viscosidade – Reologia.....</i>	26
3.3.3. <i>Massa específica.....</i>	27
3.3.4. <i>Determinação de acidez</i>	28
3.3.5. <i>Índice de Saponificação.....</i>	28
3.3.6. <i>Teor de umidade</i>	29
3.3.7. <i>Determinação do Índice de Iodo</i>	29

3.3.8. Teor de glicerol livre.....	30
3.3.9. Determinação da Massa Molar Média.....	31
3.4. Filtração do óleo bruto	31
3.5. Planejamento fatorial.....	32
3.5.1. Produção de biodiesel por esterificação etílica de óleos vegetais.....	33
4. RESULTADOS	36
4.1. Caracterização físico-química do Óleo da Amêndoa de Macaúba.....	36
4.1.1. Teor de umidade e óleo na amêndoa	36
4.1.2. Teste para anova relativa ao teor de óleo e umidade na amêndoa	37
4.1.3. Composição dos Ácidos Graxos	38
4.1.4. Massa Específica	42
4.1.5. Viscosidade	47
4.1.6. Índice de acidez/Saponificação/Teor de umidade	49
4.2. Caracterização Físico-Química do Óleo da Polpa.....	50
4.2.1. Índice de acidez	51
4.2.2. Índice de Saponificação e Iodo	52
4.2.3. Teor de Umidade.....	52
4.2.4. Massa Específica	52
4.2.5. Viscosidade	53
4.2.6. Composição dos ácidos graxos	56
4.2.7. Massa Molar do óleo da polpa.....	57
4.3. Obtenção de ésteres a partir do óleo da polpa de macaúba	57
4.3.1 Planejamento Experimental	57
4.4. Caracterização Físico-Química dos Ésteres do óleo da polpa de macaúba.....	64
5. CONCLUSÕES	66
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Estimativas de produção de óleo por hectare/ano e percentagem de óleo na polpa.	6
Tabela 2 - Percentagem de ácidos graxos aproximada no mesocarpo (polpa) e amêndoa no óleo no fruto da macaúba (<i>acrocomia aculeata</i>).	6
Tabela 3 - Principais oleaginosas e seus respectivos conteúdos em óleo.	7
Tabela 4 - Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.	8
Tabela 5. Composição de ácido graxos (%) para o óleo da amêndoa e polpa do fruto de macaúba dos meses avaliados.	8
Tabela 6. Características de frutos de macaúba durante os meses de novembro, dezembro e fevereiro.	11
Tabela 7 - Especificações do biodiesel.	18
Tabela 8 - Viscosidade de Óleos vegetais em função da temperatura.	19
Tabela 9 - Valores de viscosidade medidos para os diferentes óleos vegetais em função da temperatura.	20
Tabela 10 - Matriz experimental para o planejamento fatorial composto.	33
Tabela 11 - Teor de óleo e umidade da amêndoa dos frutos coletados entre junho e fevereiro.	36
Tabela 12 - Análise de variância para o teor de óleo e umidade na amêndoa.	37
Tabela 13 - Composição Média em Percentagem dos Ácidos Graxos Presentes no Óleo da Amêndoa da Macaúba.	39
Tabela 14 - Composição Média dos Ácidos Graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados Presentes no Óleo da Amêndoa da Macaúba.	41
Tabela 15 - Valores obtidos da massa molar média.	41
Tabela 16 - Valores médios óbitos pelo teste de tukey da massa específica do óleo.	42
Tabela 17 - Massa Específica Média do Óleo da Amêndoa de Macaúba.	44

Tabela 18 - Correlações Lineares para a Massa Específica do Óleo da amêndoa de Macaúba.....	45
Tabela 19 – Valores de viscosidade na faixa de temperatura e mês avaliado.....	47
Tabela 20 - Propriedades físico-química do óleo da amêndoa da macaúba	50
Tabela 21 - A Tabela 1 mostra os valores obtidos na caracterização físico-química do óleo da macaúba	51
Tabela 22 - Viscosidades do óleo no intervalo de temperatura de 20 a 70°C	55
Tabela 23 - Parâmetros o modelo de Guzman.....	56
Tabela 24 - Percentagem dos ácidos graxos do óleo da polpa de macaúba.....	57
Tabela 25 - Matriz do planejamento fatorial e os rendimentos obtidos das variáveis para análise da catálise ácida de esterificação do óleo da polpa de Macaúba.	58
Tabela 26 - Análise de variância (ANOVA) para o rendimento em ésteres obtidos a partir do óleo bruto da polpa de Macaúba.....	59
Tabela 27 - Propriedades físico-químicas dos ésteres etílicos da polpa de macaúba.	64

Lista de Figuras

Figura 1 – (A) Parte do fruto da macaúba; (B) Cachos da palmeira macaúba; Palmeira macaúba (c). Fonte: (PIRES <i>et al</i> , 2013; BERTON <i>et al</i> , 2012).....	5
Figura 2. Representação dos arranjos cis e trans do ácido graxo insaturado. Fonte: (Ribeiro & Saravalli, 2007).....	10
Figura 3. Reação de transesterificação de triacilglicerol com álcool. Fonte: Constantino 2009.	12
Figura 4. Mecanismo de transesterificação ácida de óleos vegetais. Fonte: Ramos <i>et al</i> , 2011.	15
Figura 5 - Palmeiras onde os frutos foram coletados (A). Local onde estão situadas as palmeiras (B). Fonte: Google Maps.....	23
Figura 6 - (a) Partes do fruto (b) Caule com espinhos da Palmeira Macaúba. (c) Palmeira com Cachos	24
Figura 7 - Sistema de refluxo Soxhlet	25
Figura 8 - Densímetro modelo DMA 5000 Anton Paar.....	27
Figura 9 - Óleo bruto não filtrado (A); Óleo bruto filtrado (B).....	32
Figura 10 - Reator Parr	34
Figura 11 - Rota evaporador equipada em uma bomba hidro vácuo.....	34
Figura 12 – Separação de Fases do Biodiesel (A); Biodiesel lavado para ser analisado (B)	35
Figura 13 - Cromatograma Referente ao Mês de Junho/2012.....	40
Figura 14 - Cromatograma Referente ao Mês de Fevereiro/2013.....	40
Figura 15 – Massa molar em (g/mol) em função do Tempo de Maturação do Fruto.....	42
Figura 16 - Comportamento Massa Específica vs. Temperatura para o Óleo Referente ao Mês de Junho.....	45
Figura 17 - Comportamento Massa Específica vs. Mês Avaliado a temperatura a 20 °C....	46

Figura 18 – Representação da conformação compacta linear de um ácido graxos saturado.	
Figura B representa uma conformação não-linear formada pelo ácido graxo insaturado ...	47
Figura 19 - Diagrama de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o óleo do mês de Outubro a 20°C.....	48
Figura 20 - Comportamento reológico do óleo analisado no mês de outubro nas temperaturas de 20 e 40°C.....	48
Figura 21- Viscosidade de uma amostra do óleo referente ao mês de outubro na temperatura de 20°C.	49
Figura 22 - Comportamento viscosidade vs. temperatura para os óleos analisados em junho e fevereiro.....	49
Figura 23 - Comportamento do índice de acidez do óleo da polpa de macaúba ao longo do tempo de armazenamento.	51
Figura 24 - Variação da massa específica do óleo da polpa da macaúba em função da temperatura.....	53
Figura 25 - Comportamento reológico nas temperaturas 20 e 70°C.....	54
Figura 26 - Comportamento reológico do óleo a 70°C.....	54
Figura 27 - Viscosidade do óleo da faixa de temperatura de 20 a 70°C.....	55
Figura 28 - Modelo de Guzman para ajuste da viscosidade.....	55
Figura 29 - Cromatograma - composição dos ácidos graxos do óleo da polpa da macaúba.	56
Figura 30 - Mostra o Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial (2^3) que avalia os efeitos de cada variável.....	60
Figura 31- Gráfico de contorno para o rendimento em ésteres obtidos em função do catalisador e razão/molar etanol:óleo.....	61
Figura 32 - Superfície de resposta para o rendimento em ésteres obtidos em função do catalisador e temperatura.....	62
Figura 33 - Superfície de resposta para o rendimento em ésteres obtidos em função da razão molar e da temperatura.....	63

Lista de Siglas e Abreviações

ANBT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Gás Naturais e Bicombustíveis, Gás Naturais e Bicombustíveis.

AG – Ácido Graxos

AGL – Ácido Graxos Livres

BU – Base Úmida

h – Horas

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MM – Massa Molar

MMM – Massa Molar Média

PROALCOOL – Programa Nacional do Alcool

RM – Razão Molar

UEM – Universidade Estadual de Maringá

Lista de Nomenclatura

A – Coeficiente linear

B – Coeficiente angular

f – Fator de correção da solução de hidróxido de sódio;

M – Molaridade

MH – Massa molar de um hidrogênio

Miag – Massa molar do ácido graxo i

MS – Massa Seca (g)

MMTG – Massa molar do Triglicerídeo

UM – Massa úmida (g)

N – Massa de óleo (g)

P – Massa de amostra (g)

T – Temperatura absoluta

Zi – Porcentagem de ácido graxo

μ – Viscosidade cinemática

EXTRAÇÃO E OBTENÇÃO DE ÉSTERES ETILICOS POR REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO A PARTIR DO ÓLEO DE MACAÚBA

AUTOR: GREDSON KEIFF SOUZA

ORIENTADOR: PROF. Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Bioenergia; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco D-90 – 09. CEP 87020-900 - Maringá – PR, Brasil.

RESUMO

A macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood. ex Mart.) é uma palmeira em toda América do Sul. Seu fruto é utilizado na indústria de alimentos e cosméticos, além de revelar-se promissor na produção de biodiesel devido seu alto rendimento energético. No último século, combustíveis derivados de petróleo foram as principais fontes de energia no mundo. E a crise global de combustível em 1970 conscientizou muitos países de sua vulnerabilidade e escassez de combustíveis fósseis, que desde então, têm-se voltado para desenvolvimento de processos para produção de combustíveis alternativos. O biodiesel representa uma alternativa essencial para atender à crescente demanda energética da sociedade moderna de forma sustentável. Como existem poucos estudos relacionados ao amadurecimento dos frutos da macaúba, este trabalho teve por objetivo avaliar as características físico-químicas do óleo da amêndoa em diferentes épocas, visando identificar os períodos ideais para seu uso, seja para indústria de alimentos, de cosméticos ou na produção de biodiesel. Os frutos, coletados mensalmente entre junho e fevereiro, foram quantificados, selecionados e higienizados. As amêndoas foram retiradas em uma prensa mecânica e secas em estufa, na temperatura de 60°C, até atingirem massa constante. As extrações do óleo foram realizadas em Soxhlet por um período de 8 horas, utilizando o n-hexano como solvente. O óleo foi caracterizado conforme a metodologia oficial da American Oil Chemists' Society (AOCS, 1997). As características físico-químicas determinadas do para o óleo foram: densidade, viscosidade, índice de acidez, índice de saponificação e teor de umidade. As análises da composição dos ácidos graxos foram realizadas por um cromatógrafo à gás. Durante o período de maturação do fruto, foi observada uma diminuição no teor de umidade e um aumento no teor de óleo da amêndoa. Também houve uma alteração na composição dos ácidos graxos, uma vez que para o fruto

verde foi obtido um teor de 9,95% de ácido láurico e 62,02% de ácido oleico, entretanto, para o fruto maduro, foi obtido um teor de 47,45% de ácido láurico e 18,52% de ácido oleico. Este trabalho também teve como objetivo a obtenção ésteres etílicos a partir do óleo bruto da polpa (mesocarpo) de macaúba com elevado teor de ácidos graxos livres (55,21 mgKOH/g amostra). Foram utilizados etanol etílico anidro 99,8% e ácido sulfúrico (H₂SO₄) marca Merck KGaA 95-97% como catalisador. Para a reação de esterificação, foi utilizado um reator PARR 4843, sob pressão e agitação constante, 70 psi, e 350 rpm respectivamente por um período de 180 min. A fim de verificar a melhor condição experimental foi utilizado planejamento fatorial DCCR 2³ e a metodologia de superfície de resposta. Nas reações de síntese, as variáveis estudadas foram: temperatura (-90,0; -96,07; 105,0; +113,93; +120 °C) razão molar (RM) etanol:óleo (-4:1; -5,62:1; 8:1; +110,3:1; +12:1) e catalisador (-0,5; -0,7; 0; +1,3; +1,5). Os éteres foram quantificados em cromatografia em fase gasosa. Nos ensaios foi obtido um teor de ésteres superior a 90,0%.

EXTRACTION AND OBTAINING OF ETHYL ESTERS BY ESTERIFICATION REACTION FROM OIL MACAÚBA

AUTHORESS: GREDSON KEIFF SOUZA

ADVISER: PROF. Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

Master's Thesis, Graduate Program In Bioenergy, State University Of Maringa, Colombo Avenue, 5790, Block D-90-09. Zipe Code 87020-900 - Maringá - Pr, Brazil.

ABSTRACT

The Macaúba palm (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. Ex Mart.) found from south America. Its fruit is used in the food industry and cosmetics, and prove promising for biodiesel production due to their high energy efficiency. In the last century, oil-based fuels have been the main sources of energy worldwide. And global fuel crisis in 1970 many countries became aware of their vulnerability and scarcity of fossil fuels, which since then have turned to developing processes for the production of alternative fuels . Biodiesel is an essential alternative to meet the growing energy demands of modern society in a sustainable manner. As there are few studies related to fruit ripening macaúba, this study aimed to evaluate the physico-chemical characteristics of kernel oil at different times, to identify optimal periods for your use, whether for food industry, cosmetics or production of biodiesel. The fruits were collected monthly between June and February, were quantified, selected and sanitized. The kernels were removed in a mechanical press and dried in an oven at 60 °C until constant mass. The oil extraction was carried out in Soxhlet for 8 hours using hexane as the solvent. The oil was characterized as the official methodology of the American Oil Chemist's Society (AOCS, 1997). The physico-chemical characteristics of certain oil were density, viscosity, acid number, saponification number and moisture content. The analysis of the composition of fatty acids was performed by a gas chromatograph. During the period of maturation, a decrease in moisture content and an increase in the oil content of the kernel was observed. There was also a change in the composition of fatty acids, since the green fruit was obtained a content of 9.95 % lauric acid and oleic acid 62.02 %, however, for the mature fruit was obtained a content of 47.45% to 18.52% lauric acid and oleic acid. Thus, this work aimed to obtain ethyl esters

from crude oil from the pulp (mesocarp) macaúba with a high content of free fatty acids (55.21 mgKOH/g sample). Ethyl 99.8 % anhydrous ethanol and sulfuric acid (H_2SO_4) brand Merck KGaA 95-97 % were used as the catalyst. For the esterification reaction of a Parr 4843 reactor pressure and constant stirring, 70 psi, and 350 rpm respectively for a period of 180 min was used. In order to determine the best experimental condition was used DCCR 2^3 factorial design and response surface methodology. In synthesis reactions, the variables studied were temperature (-90.0 , -96.07 , 105.0 ; +113.93 ; +120 °C) molar ratio ethanol: oil (-4:1 ; -5.62 : 1 , 8:1 ; +110,3:1 ; +12:1) and catalyst (-0.5 , -0.7 , 0, +1.3 , +1.5). The ethers were quantified on gas chromatography. In trials containing more than 90,0%.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, no mundo a economia é altamente dependente da energia fóssil, assim, fontes como petróleo, carvão, gás natural, são inicialmente utilizadas para a produção de combustível, eletricidade entre outros, sendo que estas não são renováveis (SARKAR, *et al* 2011).

O futuro próximo acena para a possibilidade em haver grandes mudanças na fabricação e utilização de biodiesel no Brasil. A expectativa é que o país seja um dos principais produtores e consumidores de biocombustíveis do mundo. Isto significaria a diminuição da emissão de gases de efeito estufa e, conseqüentemente, permitiria o uso do petróleo e seus derivados para outros fins (ROSENHAIM, 2009).

Após a crise do petróleo no início da década de 70, houve a necessidade de se obter fontes alternativas de energia. Uma das alternativas colocadas em questão foi à utilização de óleos vegetais em substituição ao óleo diesel, pois estes óleos poluem menos e têm poder calorífico elevado. No Brasil, a saída para essa crise foi o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), porém os veículos de cunho comercial, como caminhões, ainda utilizam o diesel como combustível (DANTAS *et al*, 2011).

O Brasil possui uma grande vantagem em relação aos países que já produzem biodiesel, que é a biodiversidade. Neste cenário, a produção de biodiesel é uma oportunidade tecnológica e estratégica para o Brasil, tendo em vista que o país possui em abundância as matérias primas necessárias para a produção deste combustível, que já tem na produção de álcool de cana-de-açúcar um excelente exemplo (DANTAS *et al*, 2011).

Novas fontes de óleos de origem vegetal para a conversão em combustível (biodiesel) são buscadas por se caracterizarem como recursos renováveis. Assim, considerando estas fontes de energia e o aproveitamento de recursos naturais, torna-se necessária a pesquisa por novas fontes de energia renováveis que possam dar suporte alternativo ao contexto sócio-político-econômico.

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e correto do ponto de vista ambiental sendo produzido por meio de reação de etanol e óleo vegetal ou gordura animal (SANTOS *et al*, 2008). Porém, o óleo diesel é derivado da destilação do petróleo bruto, constituído basicamente por hidrocarbonetos e sua combustão gera poluentes inconvenientes para o equilíbrio ambiental.

A produção convencional de biodiesel comercial é baseada na utilização de culturas energéticas comestíveis como a soja, a canola, o óleo de palma e o de coco (LIM *et al.*, 2010). Considerando as perspectivas de incorporação de áreas sem a competição com a produção de alimentos e a abundância de uma espécie extremamente importante, a oleaginosa macaúba é altamente produtiva e é promissora para a produção de biodiesel (BANDEIRA, 2001).

Esta espécie de palmeira tem potencial para a produção de biocombustíveis (CICONINI *et al.*, 2013). Sua capacidade de produção de óleo vegetal pode chegar a quatro mil litros por hectare por ano, sendo que por meio de plantios racionais e de programas de melhoramento este valor pode aumentar consideravelmente (NUCCI *et al.*, 2008).

Dentre os diversos óleos vegetais, o óleo extraído das sementes da macaúba representa uma alternativa promissora. Vem se destacando como matéria prima para produção de biodiesel por produzir um óleo não comestível e assim não compromete a dieta humana. O fruto de Macaúba é constituído por duas fontes de óleo: o mesocarpo/polpa e amêndoa possuem alto teor de óleo e podem ser utilizadas para a produção de biodiesel (MELO, 2012).

O óleo da polpa da macaúba possui uma composição em ácidos graxos insaturados que o consagra entre os óleos de alta qualidade, principalmente em razão do alto teor de ácido oleico (53 a 55%) (SZPIZ *et al.* 1989)

Além disso, todo fruto é aproveitável – casca, polpa, castanha e amêndoa – e tanto o óleo da polpa quanto a amêndoa têm vasta utilização. Nem o resíduo final do processo de extração de óleo se perde, pois as tortas da polpa e da amêndoa têm mercado certo como matéria-prima para a produção de ração de uso animal e as fibras que se transformam em carvão de excelente qualidade (CANÕ ANDRADE, *et al* 2006). E com a inclusão na cadeia produtiva do biodiesel o seu desenvolvimento contribui para a redução da dependência de importação de petróleo, assim como a transformação em biodiesel e o interesse por questões ambientais que permitam a redução de emissões de gases poluentes vem se tornando um motivo de extrema importância.

O Brasil, face às suas potencialidades, desponta como um dos países propensos a liderar a agricultura de energia no mundo, e tem procurado por meio de políticas públicas incentivarem os estudos a obter formas de energia alternativas (AMARAL, 2007; BANDEIRA, 2011).

A regulamentação que incrementa a participação de bicomcombustível na matriz energética nacional é dada pela lei 11.097/05 que visa às questões ambientais, sociais e econômicas, protegendo o meio ambiente e promovendo a conservação de energia.

O biodiesel pode ser usado como um substituto mistura ou aditivo ao óleo diesel. A lei 11.097/05 autorizou a partir de janeiro de 2008, em todo território nacional, a mistura B2, ou seja, 2% de e 98% de diesel, em volume. Em janeiro de 2010, essa obrigatoriedade passou para 5% (B5). A lei prevê ainda o uso de misturas com teores mais elevados de biodiesel e até mesmo o biodiesel puro (B100) mediante autorização da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Naturais e Bicomcombustíveis).

O objetivo geral deste trabalho é a extração de óleo da Amêndoa de Macaúba por sistema de refluxo Soxhlet e obtenção de ésteres etílicos por reação da esterificação etílica a com óleo de alto índice de ácido graxos livres (AGL) a partir do óleo da polpa de macaúba.

Os objetivos específicos são: Observar a amêndoa dos frutos da macaúba em diferentes épocas de maturação, avaliar a composição e o comportamento dos ácidos graxos (AG) em decorrência da sazonalidade dos frutos, obter ésteres etílicos por catálise ácida a partir do óleo da polpa da macaúba. Utilizar planejamento fatorial para avaliar a influência da temperatura, catalisador e RM *óleo:álcool* na conversão do óleo em ésteres, determinar a melhor condição reacional por meio da análise dos resultados obtidos pelos gráficos de superfície de resposta.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

2.1. A PALMEIRA E O ÓLEO DE MACAÚBA

Plantas oleaginosas, com a soja, canola, dendê, macaúba, e dentre outras, geralmente quando prensadas, obtêm-se o óleo em fase líquida em temperatura ambiente, presente na polpa ou na amêndoa (CONSTANTINO, 2009).

Segundo Suarez (2009) o Brasil é um país de destaque na produção de oleaginosas devido à sua biodiversidade e grande disponibilidade de áreas para o cultivo.

Há diversas espécies da oleaginosa macaúba, com diferentes genótipos, sendo que estas vem despertando interesse socioeconômico como fonte de matéria-prima para a para fins alimentícios, medicinais e para produção de biodiesel (COIMBRA & JORGE, 2011).

A macaúba pertence à família Arecaceae, anteriormente denominada Palmae, motivo pelo qual as plantas desta família são conhecidas popularmente como palmáceas. Sua ocorrência é observada em toda a América Latina, entretanto, as maiores concentrações nativas estão localizadas em Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás (LORENZI *et al.*, 2012).

A palmeira macaúba apresentam hastes com características diferentes, tais como, com ou sem pecíolos aderentes, presença ou ausência de espinhos (CICONINI *et al.*, 2013). É nativa das florestas tropicais, cujo estipe atinge de 10 a 15 m de altura e 20 a 30 cm de diâmetro (LORENZI, *et al.*, 2012). O seu fruto é esférico, levemente achatado, com diâmetro de 3,5 cm a 5 cm. A casca do epicarpo é de cor marrom claro, tendendo ao amarelo, e tem espessura de 1 a 2 mm, sendo rígida, mas quebradiça. Sob a casca encontra-se o mesocarpo ou polpa, amarelada, comestível, adocicada, fibrosa, rica em lipídeos e glicerídeos. A polpa envolve todo o endocarpo, que é marrom, duro e formado principalmente por lignina e holocelulose. Por sua vez o endocarpo envolve o albúmem, ou amêndoa, e tem elevado teor de óleo e proteína (REZENDE, 2009).

A expansão vegetativa da macaúba é rápida, chegando a crescer um metro por ano e a floração ocorre entre setembro a fevereiro (CICONINI *et al.*, 2013), a frutificação ocorre durante todo o ano, os frutos da macaúba amadurecem, principalmente, entre os meses de setembro a janeiro (LORENZI, *et al.*, 2012)

Há uma variação no tamanho do fruto, na coloração da casca e polpa (CICONINI *et al.*, 2013). Essas diferenças podem estar relacionadas com fatores genéticos, visto que plantas de uma mesma região, onde clima e solo são os mesmos, apresentam grande diversidade. A Figura 1 mostra o fruto, cachos e a planta da palmeira macaúba.

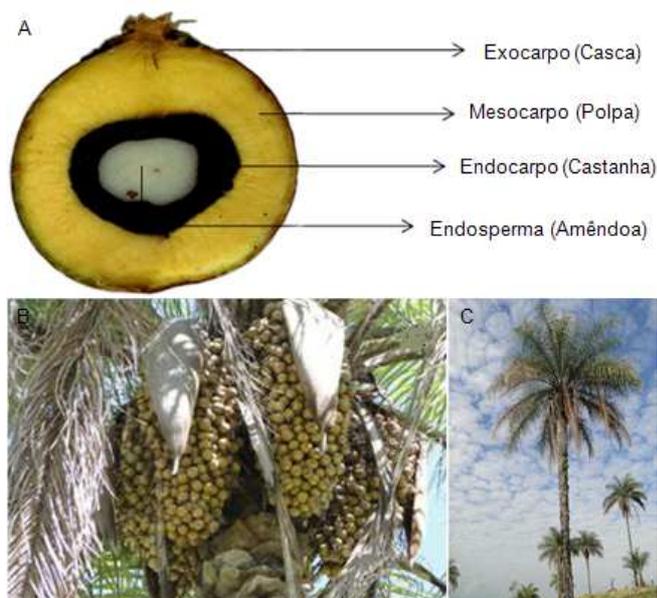


Figura 1 – (A) Parte do fruto da macaúba; (B) Cachos da palmeira macaúba; Palmeira macaúba (c). **Fonte:** (PIRES *et al.*, 2013; BERTON *et al.*, 2012)

Uma produção monitorada, em plantação da palmeira de macaúba em um hectare (10.000 m²), plantada em espaço de 20 m² por unidade de palmeira, totaliza aproximadamente 6.500 kg/ha de óleo do mesocarpo (RODRIGUES, 2007).

Por a macaúba apresentar características positivas, quanto à produtividade, rusticidade, adaptabilidade e a possibilidade de cultivo em pequenas propriedades, levam estes resultados a viabilizar o cultivo desta planta a fins da extração do óleo tanto para o consumo comercial quanto para a produção industrial (BANDEIRA, 2011).

Azevedo Filho *et al.*, (2012) avaliaram um plantio comercial em plena produção de plantas de macaúba selecionadas nos estados de São Paulo e Minas Gerais, no período de 2009/10 e 2010/11, observaram estimativas da produção de óleo por hectare/ano e percentagem de óleo na polpa, para dez plantas mais produtivas. Os resultados numéricos da estimativa e teor de óleo das plantas avaliadas são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - Estimativas de produção de óleo por hectare/ano e percentagem de óleo na polpa.

Plantas	Óleo Polpa (%)	Produção Óleo Kg/ha/ano
1	43,22	7452
2	41,08	6988
3	56,55	9074
4	28,53	9031
5	48,34	7207
6	48,70	9685
7	47,83	9018
8	32,37	8319
9	40,57	10959
10	48,06	5376

Adaptado de: Azevedo Filho et al, 2012

Segundo TACO (2006) a polpa fresca da macaúba apresenta 41,4% de umidade; 2,1% de proteínas; 40,7% de lipídeos; 1,8% de cinzas; 13,4% de fibra alimentar e 13,9% de carboidratos totais, oferecendo 404 kcal/100 gramas. A Tabela 2 apresenta a percentagem de AG presentes na polpa e na amêndoa do fruto da macaúba.

Tabela 2 - Percentagem de ácidos graxos aproximada no mesocarpo (polpa) e amêndoa no óleo no fruto da macaúba (*acrocomia aculeata*).

AG	Composição Aproximada (%)	
	Mesocarpo	Amêndoa
Ácido oleico	53	22
Ácido palmítico	22	17,5
Ácido láurico	2,90	39
Ácido mirístico	2	11
Ácido esteárico	6	4,5
Ácido palmitoléico	5,5	-
Ácido linoléico	5	-
Ácido margárico	4,5	-
Ácido cáprico	Traços	4
Ácido caprílico	Traços	2

Fonte: Fortes & Baugh, 1999

No óleo da amêndoa, o ácido graxo predominante é o ácido láurico 39%, que é um ácido de cadeia curta, saturado, seguido de ácido oleico de 22%.

Logo, no óleo da polpa o ácido graxo predominante em sua composição é o ácido oleico 53%, que é um ácido graxo de cadeia longa e insaturado. E outro ácido graxo insaturado que compõe na polpa da macaúba, é o ácido linoleico que tem 5% em sua composição.

2.2. ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são extraídas de plantas e constituídos majoritariamente por triacilgliceróis, é geralmente extraído das sementes ou grãos. Os AG, constituintes dos triacilgliceróis, mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono. Algumas características destes óleos, como a composição e o grau de insaturação variam para cada tipo de cultura. Espécies de plantas que são fonte de óleos vegetais denominam-se oleaginosas. Outra fonte de óleo é constituída pela gordura animal, se apresentando como sebo bovino e banha de suínos (MORETTO, 1998; MARTINS, 2006; BUENO, 2007; REZENDE, 2009).

Existe uma grande diversidade de oleaginosas em todo o mundo, e algumas das mais importantes estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais oleaginosas e seus respectivos conteúdos em óleo

<i>Material oleaginoso</i>	<i>Óleo (% em massa)</i>
Copra	66-68
Babaçu	60-65
Macaúba	55-60
Gergelim	50-55
Polpa de palma (dendê)	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza (canola)	40-45
Girassol	35-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Adaptado: Amaral, (2011); Neto, (2008).

Os óleos vegetais crus possuem diversos componentes tais como: fosfolipídios, AG, ácidos fosfóricos e outros grupos que são normalmente nitrogenados. (BELINATO 2010).

Uma importante característica comum à maioria dos óleos de origem vegetal e gorduras é o alto percentual de AG insaturados nos triacilgliceróis. Em geral, maior grau de insaturação nos AG, são mais susceptíveis deterioração oxidativa (ZAMBIAZI *et al*, 2007).

Cada espécie de oleaginosa apresenta diferentes percentagens e composição em AG. A tabela 4 apresenta a composição de AG seguindo os padrões de cada planta.

Tabela 4 - Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.

Óleos	Composição dos ácidos graxos (%)						
	Saturados				Insaturados		
	Palmítico C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Estearico C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Láurico C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Míristico C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Oleico C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Linoleico C ₁₈ H ₃₀ O ₂	Linolênico C ₁₈ H ₂₈ O ₂
Soja	2,3-11	2	-	-	32	53	2-10,5
Girassol	5	2	-	-	35	57	0,1-4
Algodão	21	2	-	1,5	25	50	-
Colza	3	1	-	-	13-35	11	8
Amendoim	8	4	-	0,5	55	25	-
Sebo	23	19	-	3-6	42	3	-
Canola	3	-	-	-	60	30	7
Mamona	1-3	1	-	-	3-4	4	0,3
Milho	9-19	1-3	-	-	26-47	40-55	1-4
Babaçu	5,8-8,5	2,5-5,5	44-45	15-16,5	12-16	1,4-2,8	-

Adaptado de: Goodrum, 2002; Milinsk, 2007; Rinaldi et al., 2007

Duarte *et al* 2012, estudaram a composição em AG da polpa e amêndoa de macaúba e observaram altos teores em ácido oleico Tabela 5. Os óleos ricos em AG insaturados são essenciais e são recomendados para o consumo humano (REDA & CARNEIRO, 2007; AMARAL 2011).

Tabela 5. Composição de ácido graxos (%) para o óleo da amêndoa e polpa do fruto de macaúba dos meses avaliados.

Ácido Graxo	Amêndoa			Polpa		
	Nov.	Dez.	Fev.	Nov.	Dez.	Fev.
C8:0	4,3	3,4	4,2	-	-	-
C10:0	3,6	3,3	3,6	-	-	-
C12:0	36,7	38,2	37,9	-	-	-
C14:0	8,9	9,4	9,0	-	-	-
C16:0	7,0	7,3	7,1	14,2	14,3	16,3
C16:1	0,0	0,0	0,0	1,3	1,2	2,0
C18:0	3,2	3,0	3,1	3,6	3,9	4,0
C18:1	30,2	30,9	30,5	62,6	61,9	60,0
C18:2	4,1	4,1	4,2	17,0	17,2	16,2
C20:0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
C18:3	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0	0,9

Fonte: Duarte et al (2012)

Os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais são normalmente compostos alifáticos, os quais podem ser saturados ou insaturados e, em alguns casos, de cadeia ramificada (RIBEIRO & SARAVALLI, 2007).

2.3. ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS

Ácidos graxos saturados apresentam cadeias carbônicas apenas com ligações simples (sigma) ou hibridação sp^3 entre os carbonos (BUENO, 2007). Os mais frequentes são o láurico (C-12:0), o mirístico (C-14:0), o palmítico (C-16:0) e o esteárico (C-18:0). O percentual do ácido láurico na gordura do côco e no óleo da palma varia de 45 a 50%. O percentual para o ácido mirístico é em 15 a 18% em ambos. No óleo da palma o percentual de ácido palmítico é 35 a 40%, e quantidades variáveis em outras gorduras (ORDÓÑEZ *et al.* 2005).

Os ácidos graxos saturados são sólidos ou semi-sólido à temperatura ambiente e são altamente estáveis, pois todas as ligações dos átomos de carbono estão preenchidas (*ou saturadas*) por hidrogênio. Isso significa que eles normalmente não ficam rançosos, mesmo quando aquecidos para fins de cozimento. Ésteres metílicos ou etílicos desses glicerídeos apresentam fluidez e índice de cetano superior a 60. Outras características como índice de iodo e saponificação apresentam valores baixos, devido à ausência de insaturações (BUENO, 2007; NETO, 2008; BELINATO 2010).

2.3.1. ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS

Ácidos graxos insaturados geralmente apresentam cadeias carbônicas com ligações simples (sigma) ou hibridação sp^3 entre os átomos de carbono e também apresentam ligações duplas (pi) ou hibridação sp^2 entre carbonos nas suas moléculas (BUENO, 2007).

Além do número de átomos de carbono, as insaturações diferenciam-se pela localização, pela configuração e pela conjugação de suas ligações dupla. A Figura 2 apresenta os arranjos dos átomos de hidrogênio no mesmo lado em relação à dupla (cis) e lado opostos (trans). Os dois compostos são estereoisômeros, que diferem em geral os pontos de fusão, solubilidade, propriedades biológicas e nutricionais. Por exemplo, o ponto de fusão do ácido oleico (cis) é de 14 °C, enquanto para a sua forma trans, o ácido eláidico, o ponto de fusão muda para 44 °C (RIBEIRO & SERAVALLI, 2007).

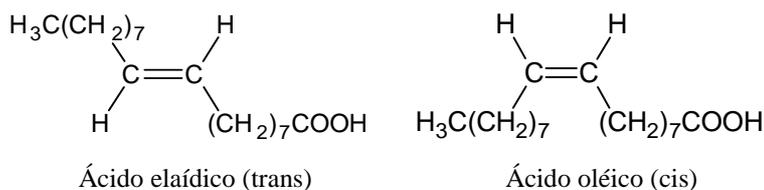


Figura 2. Representação dos arranjos cis e trans do ácido graxo insaturado. *Fonte: (Ribeiro & Saravalli, 2007)*

2.3.2. ÁCIDOS GRAXOS POLINSATURADOS

Os ácidos graxos linoleico e linolênico, ambos são polinsaturados, fazem parte de um grupo especial de AG.

Os óleos polinsaturados apresentam cadeias carbônicas com ligações simples (sigma) ou hibridações sp^3 entre os carbonos e também apresentam ligações dupla (pi) ou hibridação sp^2 entre carbonos em suas cadeias, e estas ligações duplas se apresentam mais que uma vez por cadeia carbônica de cada substância componente do óleo (BUENO, 2007).

2.4. EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA AMÊNDOA

Conceição *et al* (2012) analisaram o teor de óleo na amêndoa em quatro matrizes diferentes da espécie *Acrocomia Totai*, em base seca. Os frutos foram colhidos após a queda, e secos em estufa de circulação a 45 °C por 72 h (horas). A extração de óleo da amêndoa foi realizada em Soxhlet (éter de petróleo 30-60°C) por 16 h. Os resultados obtidos demonstraram um teor de óleo de 46,47%, 54,35%, 52,01% e 57,70%, respectivamente, para as matrizes 1, 2, 3 e 4.

Duarte *et al* (2012) observaram os frutos de macaúba do cerrado, avaliaram os efeitos de maturação, teor de óleo na amêndoa e na polpa e a composição dos AG. A extração dos óleos foi conduzida por sistema de refluxo Soxhlet e utilizou-se éter petróleo como solvente por um período de 16h. A Tabela 6 mostra os valores obtidos para os meses de novembro, dezembro e fevereiro.

Tabela 6. Características de frutos de macaúba durante os meses de novembro, dezembro e fevereiro.

Média dos Parâmetros	Nov.	Dez.	Fev.
Umidade da polpa (%)	65,8	57,4	50,0
Teor de óleo da polpa BU* (%)	15,7	21,7	30,9
Umidade da amêndoa (%)	21,6	24,0	19,4
Teor de óleo na amêndoa BU* (%)	30,0	31,0	29,3
Carotenos (óleo da polpa) ppm	170	139	157

*BU – Base Umida. *Adaptado de: Duarte et al (2012)*

Segundo Rodrigues (2007) os resultados correspondentes ao rendimento em teor de óleo, extraídos da amêndoa, são expressivos para que a palmeira macaúba seja considerada uma fonte de matéria-prima oleosa. Reportou para óleo da amêndoa extraído por sistema de refluxo Soxhlet um teor de óleo de 51,62%.

2.5. BIODIESEL

O biodiesel pode ser definido, quimicamente, como uma mistura de ésteres de AG de cadeia longa, obtidos a partir lipídios de origem renováveis, tais como óleos vegetais ou gorduras animais. Pode ser obtido pela reação de esterificação ou transesterificação. Logo a reação de transesterificação também é conhecida como alcoolíse, que é a reação entre um triacilglicerol (presente nos óleos e gorduras) com um monoálcool de cadeia curta, como metanol (CH₃OH) ou etanol (CH₃CH₂OH), na presença de um catalisador. Produzindo ésteres alquílicos de ácido graxo (biodiesel) e glicerol como um coproduto (MA & HANNA, 1999; CONSTANTINO, 2009).

A esterificação é uma reação de AG com álcool, metanol (MeOH) ou etanol (EtOH). A reação de esterificação difere da transesterificação pela presença de AGL, ao invés de triacilglicerol, e há não formação de glicerol (Dias *et al.*, 2009).

2.5.1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

As características físicas de uma gordura dependem, em grande parte, não apenas dos AG constituintes (comprimento de cadeia e grau de saturação), mas sim de sua distribuição na molécula do triacilglicerol. Portanto, o padrão de distribuição original dos

AG de algumas gorduras naturais limita a sua utilização industrial (EL SHELTAWY *et al.* 2008).

A transesterificação mostra-se como uma opção para melhorar o desempenho dos óleos vegetais como combustíveis (FROEHNER & LEITHOLD, 2007). Assim, o biodiesel é sintetizado diretamente pela reação de transesterificação de óleos vegetais (VICENTE *et al.* 1997).

A transesterificação é o termo geral utilizado para descrever a importante classe de compostos orgânicos. As reações em que um éster é transformado em outra por intermédio do radical alcóxi (EL SHELTAWY *et al.* 2008).

A reação entre óleo com álcool produz éster e coproduto, o glicerol. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. Observam-se em decorrência da estequiometria da reação que, teoricamente, a partir de um mol de triacilgliceróis são obtidos três moles de ésteres. Como mostra a Figura 3.

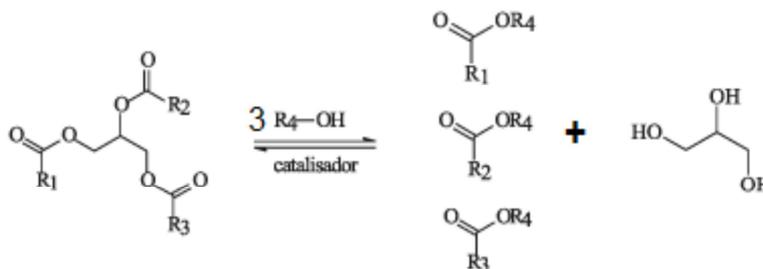


Figura 3. Reação de transesterificação de triacilglicerol com álcool. *Fonte: Constantino 2009.*

A reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de AG remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação (KNOTHE, *et al.* 2006).

Para a transesterificação alcalina proporcionar rendimentos máximos, o álcool deve ser livre de umidade e o conteúdo de AGL do óleo vegetal deve ser inferior 0,5% (GOMES, *et al.* 2011).

O processo da obtenção dos ésteres metílicos emprega o metanol como uma das matérias-primas, geralmente obtido de fontes fósseis não renováveis, por meio de gás de síntese, a partir do gás metano. O etanol tem propriedades combustíveis e energéticas similares ao metanol, no entanto, o metanol tem uma toxicidade muito mais elevada. O etanol apresenta a vantagem de não ser tóxico e de ser biodegradável (HOLANDA, 2004).

Metanol e etanol são utilizados mais frequentemente, metanol especialmente devido seu baixo custo e as suas vantagens físicas e químicas (é polar e o álcool mais curto em cadeia). Ele pode rapidamente reagir com os triacilgliceróis e NaOH é facilmente dissolvido na mesma. Para completar a transesterificação estequiometricamente, é necessária uma RM 3:1 de álcool para os triacilgliceróis. O catalisador é normalmente utilizado para acelerar a velocidade de reação e o rendimento. Como a reação é reversível, o excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos (MA & HANNA, 1999).

Na síntese do biodiesel por reação de transesterificação, a glicerina é separada da gordura ou do óleo vegetal. O processo gera dois produtos: ésteres e glicerina, produto valorizado no mercado de sabões (PARENTE, 2003).

2.5.2. OBTENÇÃO DE ÉSTERES POR TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEOS VEGETAIS

Rodrigues (2007) estudou a obtenção de ésteres metílicos e ésteres etílicos por catalise ácida e básica, do óleo extraído da polpa (mesocarpo) do fruto da macaúba e foram submetidos à reação de esterificação e transesterificação por catálise homogênea em meio ácido ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$) em virtude de seus elevados teores de acidez ($10\text{-}90,71$) $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$. Logo para o óleo extraído da amêndoa foram submetidos somente a reação de transesterificação homogênea em meio básico, devido aos reduzidos valores de acidez verificados nos óleos ($1,76\text{-}24,15$) $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$.

Rodrigues (2007) estudou ainda a influência do catalisador por reação de transesterificação dos óleos das amêndoas de macaúba, por meio de catálise homogênea em meio básico e foram testados em iguais condições experimentais (pressão ambiente e temperatura entre $35\text{-}38$ °C) com os seguintes catalisadores: hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), etóxido de sódio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$), etóxido de potássio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OK}$), metóxido de sódio (CH_3ONa) e metóxido de potássio (CH_3OK). A RM de óleos de amêndoas: etanol/metanol utilizou-se nestas reações respectivamente de 3:1 (a RM óleo: etanol/metanol). O maior rendimento em ésteres foram obtidos com os catalisadores CH_3ONa e CH_3OK em metanol e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OK}$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ em etanol, alcançando os respectivos rendimentos de 99,30; 95,36; 99,41 e 99,04%. Foi observado

um valor pouco menor para os seguintes catalisadores, KOH e NaOH em metanol e KOH e NaOH em etanol, alcançando os respectivos rendimentos em ésteres de 94,15; 94,02; 92,82 e 91,26%.

Rezende (2009) avaliou a desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido (ELL), para produção de biodiesel, utilizando reação de transesterificação com catálise básica para a obtenção de ésteres de AG. A reação de transesterificação consistiu na mistura de metanol, óleo de macaúba, em uma RM de 6:1, e catalisador básico (KOH) a 1% em relação à massa de óleo, a temperatura de 25°C por um período de 45 minutos. O valor do índice de acidez do óleo bruto da polpa de macaúba foi de 1,64%, tendo um rendimento 94,34% e para o óleo de macaúba submetido ao refino químico. Enfatiza-se que para o óleo submetido à desacidificação por ELL, uma maior taxa de conversão em ésteres foi observada com 96,08% de conversão.

Segundo MEHER *et al.* (2006), quanto maior a acidez do óleo vegetal utilizado na reação, menor será a taxa de conversão em ésteres, pois ocorre o consumo de catalisador da reação para alcalinizar o meio, logo a catálise básica na reação fica desfavorecida.

GOMES *et al.*, (2011), avaliaram a influência da temperatura e da RM *etanol:óleo* na reação de transesterificação alcalina de óleos de soja degomado e canola refinado, utilizando a matriz experimental, obtendo a conversão em ésteres, utilizando hidróxido de sódio como catalisador, e etanol anidro. A melhor condição encontrada foi na temperatura de 30°C; RM óleo:álcool de 1:9; rendimento em ésteres de 98,7%. Logo para o óleo de canola refinado a melhor condição encontrada foi na temperatura de 45°C; RM óleo:álcool de 1:7,5; reportando o valor em conversão em ésteres de 99,8%.

2.5.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE ÁCIDA

Os catalisadores ácidos são recomendados para transesterificação de óleos com alto teor de AGL, tais como óleo de palma ou óleos residuais (MELO 2012). Mas as reações são lentas e requer em altas temperaturas e pressões, e também exige uma maior quantidade do álcool. Portanto, estes catalisadores fornecem altos rendimentos em éster alquil (FREEDMAN *et al.* 1984).

Porém, a transesterificação ácida requer condições de trabalho mais enérgicas em relação à alcoólise em meio alcalino. As reações devem ser conduzidas com elevadas RM,

sendo comum o uso de 30:1. Não o bastante, as reações devem ser realizadas em temperaturas próximas da temperatura de ebulição do álcool utilizado como agente de transesterificação. A cinética de reação também é menos favorecida, sendo comum o uso de pelo menos 3h de reação (RAMOS, *et al.*, 2011).

A reação de transesterificação é um processo catalisado por ácidos de Brønsted-Lowry, como os ácidos sulfúrico e sulfônico (SCHUCHARD *et al.*, 1997). Conforme mostra a Figura 4, o grupo carbonila do triacilglicerol é protonado, levando a formação de um carbocátion, que em seguida sofre um ataque nucleofílico de álcool e forma um intermediário tetraédrico. Após a transferência de próton, têm-se a formação de um diacilglicerol e uma molécula de éster graxo. O processo é repetido mais duas vezes, levando a formação de mais duas moléculas de ésteres graxos e um mol de glicerol (RAMOS, *et al.* 2011; STOFFEL, *et al.* 1959).

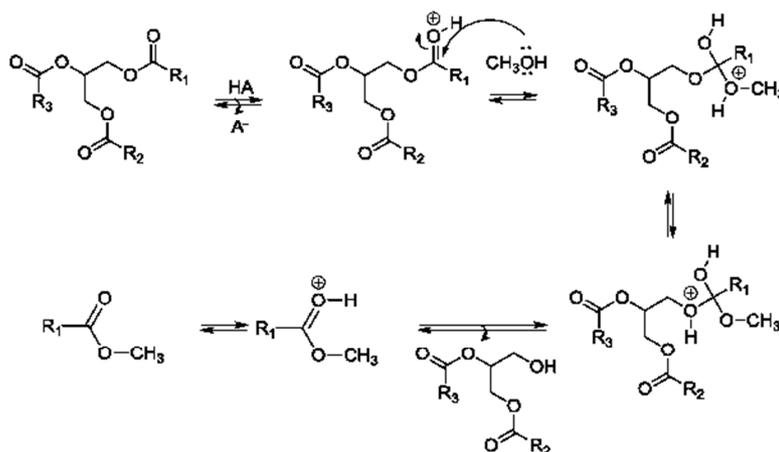


Figura 4. Mecanismo de transesterificação ácida de óleos vegetais. **Fonte:** Ramos *et al.*, 2011.

De acordo com o mecanismo acima, os ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do II carbocátion com água presente na mistura da reação. Isto indica que um ácido catalisado na transesterificação deve ser realizado na ausência de água, a fim de evitar a formação competitiva dos ácidos carboxílicos, que reduzem o rendimento de ésteres alquílicos. (SCHUCHARD *et al.*, 1997).

2.6. ESTERIFICAÇÃO

2.6.1. OBTENÇÃO DE ÉSTERES POR REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEOS VEGETAIS

Processos de esterificação de AG assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem consideradas rotas tecnológicas baseadas em matérias-primas de alta acidez.

Melo 2012, visando à produção de biodiesel por reação de transesterificação metílica com catalisadores ácidos (ácido clorídrico e sulfúrico) e para obter o rendimento máximo de ésteres a partir do óleo de mesocarpo da macaúba com índice de acidez de $78,32 \pm 1,3$ mgKOHg/óleo, utilizou-se um planejamento fatorial e superfície de resposta. As variáveis analisadas foram a temperatura, tempo de reação, RM metanol:óleo. Rendimento máximo obtido para catalisador H_2SO_4 foi à temperatura de $60^\circ C$; tempo de reação de 4h e RM de 6,8:1 obtendo uma conversão em ésteres de 95,72%. Logo para o HCl a melhor condição encontrada respectivamente foi de $60^\circ C$; 8 h; 6,8:1, com um rendimento em ésteres 94,23%.

2.6.2. CATALISADOR

O catalisador ácido mais comumente empregado é o ácido sulfúrico (SILVA-FILHO, 2010), porém, em condições normais, a velocidade da reação ainda é muito lenta quando comparada ao uso de um catalisador alcalino.

A alcóólise com catálise ácida requer condições elevadas durante o tempo de reação (VICENTE *et al.* 1997) e tem a vantagem de esterificar óleos com alto teor de AGL e não formar sabões, o que aumenta o rendimento da reação e facilita a separação e purificação das fases biodiesel e glicerol, (BONDIOLI, 2004).

Como catalisadores, podem ser usados diferentes ácidos de Bronsted, tais como, ácido sulfúrico, fosfórico, sulfônico e clorídrico. Ácidos minerais são normalmente baratos e facilmente disponíveis. Ácidos de Lewis também têm sido utilizados como alternativa a ácidos de Bronsted (Schuchardt *et al.*, 1998; Ramos *et al.*, 2011).

2.6.3. A ÁGUA NA PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Na etapa de purificação do biodiesel são retirados resíduos de glicerina, sabões e AG. Essa purificação é feita pela lavagem do produto, seguida por filtração e secagem do biodiesel. Assim, as águas de lavagem contêm basicamente resíduos de catalisadores, além dos AG, glicerina, álcoois (metanol ou etanol) e outros contaminantes (NOUREDDINI, 2001).

2.7. ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

A especificação do biodiesel é necessária para garantir a sua qualidade e é também pressuposto para ter um produto adequado ao uso. As especificações correlacionam o padrão de identidade e o padrão de qualidade. As normas que se direcionam para o padrão de qualidade asseguram-se ao produto, a garantia de um bom desempenho do motor a diesel, sem que este sofra não conformidade. Logo, o padrão de identidade assegura-se que o biodiesel seja introduzido no mercado comercial sem que seja adulterado (MOURA, 2008). Como o biodiesel é produzido a partir de uma grande variedade de óleos de origem vegetal de qualidade variada, foi necessário aplicar critérios para a normalização da qualidade dos combustíveis para melhor desempenho do motor (PRUSTY, 2008).

As especificações no Brasil foram editadas pela ANP, que regula os padrões e procedimentos, com as portarias: nº 240 (a qual consiste do uso de combustíveis não especificados, isto é, aquelas cujas características não estão definidas por dispositivos legais expedidos pela ANP), e a de nº 255 (trata das limitações que oferece para o aproveitamento de todos os óleos vegetais que se encontram disponíveis no território nacional. No entanto, é importante frisar que a especificação define a qualidade do produto a ser utilizado puro, ou seja, sem a sua diluição com diesel de petróleo). A tabela 7 mostra

as especificações do biodiesel da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN)

Tabela 7 - Especificações do biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNID.	LIM.	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica, 20 °C	kg/m ³	-	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade cinem. 40 °C	mm ² /s	-	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx.	% v	0,050	-	2709	-
Contaminação total	Mg/kg	-	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, min.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster	% m	-	-	-	EN 14103
Destilação 90%, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono, máx.	% m	0,10	-	4530, 189	EN ISO 10370
Cinzas sulfatadas, máx.	% m	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total	% m	-	-	4294, 5453	EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	10	-	-	EN 14108, 14109
Cálcio + Magnésio	mg/kg	-	-	-	EN 14538
Fósforo	mg/kg	-	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao Cu, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetano	-	-	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupim., máx.	°C	-	14747	6371	-
Índice de Acidez, máx.	mgKOH/g	0,80	14448	664	EN 14104
Glicerina livre, máx.	% m	0,02	-	6584	EN14105, 14106
Glicerina total, máx.	% m	0,38	-	6584	EN 14105
Monoglicérides	% m	-	-	6584	EN 14105
Diglicérides	% m	-	-	6584	EN 14105
Triacilglicerol	% m	-	-	6584	EN 14105
Metanol ou etanol, máx.	% m	0,5	-	-	EN 14110
Índice de Iodo	-	-	-	-	EN 14111
Estabilidade. à oxidação, min.	h	6	-	-	EN 14112

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e biocombustível, 2004

2.8. VISCOSIDADE

A viscosidade, que é uma propriedade física de um líquido ao resistir ao fluxo induzido pelo cisalhamento, constitui uma importante propriedade intrínseca dos óleos vegetais (CASTRO, 2009).

A medida correspondente à facilidade com que ocorre o escoamento de uma substância denomina-se viscosidade. Viscosidade aumenta quando maior for o tamanho da cadeia de AG, diminuindo com o aumento de temperatura e diminui com a elevação do número de insaturações. Essa grandeza expressa a resistência de um fluido ao escoamento e está diretamente ligada com as interações intermoleculares presentes (RIBEIRO & SERAVALLI, 2007; REZENDE, 2009). Nos óleos vegetais destinados à produção de combustível como biodiesel, esta característica físico-química representa um importante

parâmetro para avaliar a facilidade do fluxo do combustível pelos compartimentos dos motores (RODRIGUES, 2007).

A reação de transesterificação tem como objetivo a produção de um combustível com viscosidade aproximadamente 10 vezes menor do que a matéria prima (óleo) e próxima dos valores encontrados para o óleo diesel derivado de petróleo (CONSTANTINO, 2009). O valor da viscosidade cinemática do biodiesel é um parâmetro estabelecido pela ANP para que se enquadre nos seus padrões de qualidade, deve apresentar a 40 °C uma viscosidade entre 3,0 e 6,0 mm²/s

Os valores da viscosidade encontrados para o biodiesel podem ter mudanças dependendo do tipo de álcool empregado na reação. Éster obtido com uso de metanol (CH₃OH) possui viscosidade ligeiramente menor do que aqueles obtidos com etanol (CH₃CH₂OH), já que este álcool possui um carbono a mais que o primeiro. A posição das duplas ligações pode ter menor efeito sobre a viscosidade quando comparada com a influência da configuração dessas insaturações, sendo que duplas ligações em configuração *cis* apresentam viscosidade inferior à configuração *trans* (KNOTHE, *et. al.* 2006).

O controle da viscosidade visa a garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubricidade do motor. De forma geral, o biodiesel possui viscosidade próxima à do diesel mineral que, para temperatura de 40 °C, apresenta uma viscosidade de 1,6 a 6,0 cSt. A Tabela 8 apresenta os valores de viscosidade de alguns óleos vegetais.

Tabela 8 - Viscosidade de Óleos vegetais em função da temperatura.

Óleo	Viscosidade (cSt)			
	37,8 °C	50,0 °C	60,0 °C	70,0 °C
Mamona	285,0	140,0	82,0	52,0
Macaúba (polpa)	50,0	30,0	20,2	14,7
Dendê	43,0	27,0	18,5	13,5
Tingui	41,0	25,0	17,5	13,0
Babaçu	36,5	23,0	16,2	12,0
Buriti	35,0	21,8	15,4	11,5
Pinhão manso	31,5	19,8	14,0	10,5
Cotieira	25,8	16,7	12,0	9,2

Fonte: BRASIL (1985)

BROCK *et al* (2008), determinaram a viscosidade de diferentes tipos de óleos vegetais refinados, utilizaram um viscosímetro da marca Brookfield (Modelo LVDV-III+), equipado com cilindro de diâmetro externo de 100 mm (Spindle de referência S-28) e verificaram que houve diminuição da viscosidade nos óleos de soja, milho, algodão,

girassol, arroz, oliva e canola conforme variou-se a temperatura de 20 a 70°C, observaram também que, para valores de baixa temperatura, ocorre uma diferença mais nítida entre os valores de viscosidade quando comparados às temperaturas mais elevadas. A Tabela 9 mostra os valores da viscosidade para diferentes tipos de óleos.

Tabela 9 - Valores de viscosidade medidos para os diferentes óleos vegetais em função da temperatura.

Temp. (°C)	T(°C) Viscosidade (mPa.s)						
	Soja	Milho	Girassol	Arroz	Algodão	Oliva	Canola
20,0	59,0	67,6	58,3	73,8	67,7	79,7	73,1
30,0	41,2	47,4	41,3	50,5	47,3	55,4	50,5
40,0	29,5	32,3	29,1	34,3	33,4	37,8	35,6
50,0	22,3	24,8	21,3	24,5	24,6	26,2	25,2
60,0	16,7	18,5	16,4	19,2	18,0	21,4	19,1
70,0	12,6	14,0	12,6	14,2	14,0	14,9	14,5

Fonte: Brock et al (2008)

2.9. ÍNDICE DE ACIDEZ

As determinações das características físico-químicas de um óleo vegetal para a produção de biodiesel representam importantes considerações para a escolha dos métodos catalíticos a serem utilizados nos processos reacionais. Dentre as características físico-química destacam-se os teores em acidez (ácidos graxos livres) e água. Estas características estão correlacionadas com a formação de fases emulsificadas (formação de sabão) em reação de obtenção de biodiesel por catálise alcalina (Rodrigues, 2007).

Como esta característica esta relacionada à quantidade de AGL presentes no óleo, geralmente é medida por um índice, que expressa a massa de NaOH (mg) necessária para a neutralização da acidez de 1 grama do produto. A acidez decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, podendo variar conforme o grau de maturação, condições de armazenamento das sementes ou frutos usados para extrair o óleo, com a temperatura e com tempo de processo de extração, bem como com as condições de armazenagem do óleo. Tal característica, que não é considerada uma constante do óleo vegetal, é necessária para a rotulação da qualidade de um óleo. Como há presença de fosfatos nos óleos, sua acidez pode aumentar devido à possibilidade de liberação de prótons remanescentes do grupo fosfato (REZENDE, 2009).

O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. A decomposição de glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz e a rancificação e quase sempre acompanhada pela formação de AGL (MORETTO, 1998).

O índice de acidez corresponde a uma das características físico-químicas mais significativas para a escolha do método a ser utilizado para a produção de ésteres etílicos, uma vez que óleos de elevados valores em acidez produzem estruturas saponificadas em reações de transesterificação por catálise básica diminuindo os rendimentos reacionais e dificultando as separações espontâneas das fases (fase com biodiesel e fase com glicerina). A acidez de um óleo ou gordura, assim como os estados de rancificação representam umas características bastante variáveis que dependem do estado atual ou a condição do lipídeo. Tanto a acidez quanto a rancificação de um óleo gordura podem ser provocadas pela presença de teores de água, enzima ou outras substâncias catalisadoras envolvidas no processo de degradação (RODRIGUES, 2007).

2.10. DENSIDADE

Um das propriedades físicas de maior interesse, sobretudo para a elaboração de técnicas e aparelhos para o processamento de uma gordura é a densidade. Atualmente, sua aplicação mais importante é para determinar a relação sólido/líquido das gorduras comerciais. A densidade das gorduras sólidas ou líquidas são constantes para diferentes tipos de triacilglicerol, mas a diferença é grande entre os estados sólidos e líquido, de modo que o volume da banha aumenta 13% ao passar do estado sólido para o estado líquido (ORDÓÑEZ *et al.* 2005).

Essa grandeza é menor que a unidade reafirmando que óleos são menos densos que a água. A variação é pequena, mas vale ressaltar que a densidade de AG cresce com o aumento do número átomos de carbono na cadeia e reduz com o número de insaturações (RODRIGUES, 2007). As gorduras são mais densas no estado sólido do que no estado líquido, mostram maior concentração de volume durante a solidificação e maior expansão de fusão.

Os valores da massa específica relativa variam dependendo da origem do óleo, da composição de AG e de outros componentes presentes em menores proporções, da qualidade do óleo e da temperatura em que se faz sua determinação (GUNSTONE, 2004; CARVALHO, 2010).

2.11. TEOR DE UMIDADE

A redução do teor de umidade corresponde à perda em peso sofrida pelo produto quando aquecido em condições nas quais a água é removida. O método de Karl Fischer exclui a influência da umidade do ar e fornece condições para uma titulação cujo ponto final é bem determinado.

Segundo a Instrução Normativa N° 49, de 2006 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) a umidade e material volátil (conjunto de materiais voláteis quantificados no produto) e máximo permitido para óleos vegetais é de 0,1%.

AMARAL (2007), utilizando método de determinação de umidade Karl Fischer, observou o teor de umidade para o óleo de amêndoa de macaúba o valor de 0,47%.

3. METODOLOGIA

3.1. AMÊNDOA DE MACAÚBA

Os frutos de macaúba foram coletados no município de Moreira Sales, Paraná, Brasil, cujas coordenadas são: longitude $-24^{\circ} 3' 23,64''$ e latitude $-53^{\circ} 3' 26,32''$. Inicialmente, foram escolhidas duas palmeiras, sendo os frutos coletados diretamente dos cachos, ~ 1 kg cada coleta. Foram realizadas três coletas em datas diferentes no mês, entre Junho de 2012 a Fevereiro de 2013. Os frutos foram direcionados aos laboratórios de Processos de Separação (LPS I e LPS II) da Universidade Estadual de Maringá para o início dos experimentos. Após a etapa de coleta, a matéria prima foi quantificada, selecionada e higienizada. Os frutos foram quebrados (um a um) em uma prensa hidráulica, marca Bovenau P15 ST - 15 toneladas, para a retirada das amêndoas. Estas foram secas em estufa a 60°C até que atingissem massa constante. As Figuras 5 e 6 mostram as palmeiras e sua localização onde foram coletados os frutos.



Figura 5 - Palmeiras onde os frutos foram coletados (A). Local onde estão situadas as palmeiras (B). *Fonte: Google Maps*

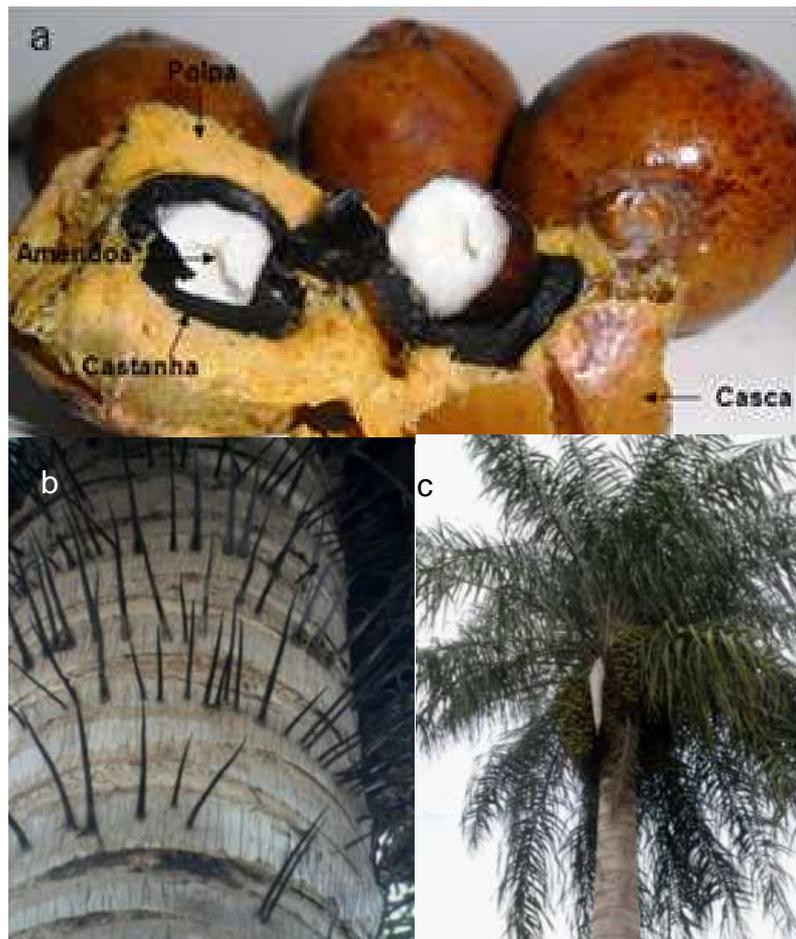


Figura 6 - (a) Partes do fruto (b) Caule com espinhos da Palmeira Macaúba. (c) Palmeira com Cachos

3.1.1. EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE AMÊNDOA

Após as etapas de secagem, as amêndoas, isentas de umidade, foram trituradas num triturador de grãos, marca Marconi, modelo TE 345, obtendo uma granulometria de sistema Tyler 16 mesh, diâmetro abaixo de 0,091 mm. As extrações dos lipídios foram conduzidas pelo método Soxhlet, em duplicatas, Figura 7. Conforme método oficial nº 920.39C da AOAC (1997). Para isso, foi utilizado o solvente n-hexano por um período de 8 h. O solvente foi removido da massa de óleo por meio da utilização de um evaporador rotativo, na temperatura de, aproximadamente, 60°C. O teor de lipídios totais e umidade foram determinados a partir das equações 1 e 2 respectivamente.

$$\text{Teor de lípidios} = \frac{N}{P} \times 100$$

$$\text{Teor de umidade} = \left(\frac{MU-MS}{MU} \right) \times 100 \quad 2$$

Sendo;

N= Massa de óleo (g)

P= Massa de amostra (g)

MU= Massa úmida (g)

MS= Massa Seca (g)



Figura 7 - Sistema de refluxo Soxhlet

3.2. ÓLEO POLPA

Nos experimentos para a obtenção de ésteres foi utilizado o óleo da polpa de macaúba pertencente à família *Arecaceae*, a espécie *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ec Mart. O óleo foi obtido da Associação dos Pequenos Produtores de Riacho Dantas de Monte Claros – MG. O qual suas características físico-químicas foram determinadas conforme a metodologia oficial AOCS (American Oil Chemists' Society).

3.3. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA E AMÊNDOA

Os óleos vegetais são obtidos de diferentes origens, assim, tornaram-se importantes fontes alternativas de energia, a suas características físicas são necessárias ser determinada (YILMAZ, 2011). Para a caracterização o óleo de macaúba, foram determinadas a

composição em AG, comportamento reológico, massa específica, índice de acidez, índice de saponificação, teor de umidade, índice de iodo, e a MM.

3.3.1. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS

A análise da composição de AG foi realizada com o auxílio de um cromatógrafo da marca Varian, modelo CP – 3800, com detector de ionização em chama (DIC), contendo uma coluna capilar específica para separação de ésteres (BP – X70 – SGE) de 30 m x 0,25 mm.

Realizou-se a técnica de derivatização de Hartmann e Lago (1973).

Para a transesterificação de lipídios pesou-se 100 mg de óleo em tubo de ensaio e adicionou-se 3,0 mL de n-hexano, agitou-se até a solubilização total da matéria graxa. Em seguida adicionou-se 4 mL de solução 0,5M de NaOH, deixou-se em banho-maria a 70 °C por 5 minutos. Esfriou-se. Adicionou-se 5 mL de solução esterificante, agitou-se, aqueceu-se em banho-maria a 70 °C por 5 minutos. Adicionou-se 4 mL de solução saturada de NaCl. E por fim adicionou-se 3 mL de n-hexano e agitou-se por 30 segundos. Após a completa separação das fases, 1 mL do sobrenadante foi direcionado em um balão de graduado de 10 mL e completado com iso-octano. Um mL da amostra dissolvida em iso-octano e 0,4 mL de padrão interno foram adicionados em um *vial*. Logo as amostras foram direcionadas a um cromatógrafo a gás.

3.3.2. VISCOSIDADE – REOLOGIA

Para o estudo do comportamento reológico do óleo foi utilizado um reômetro digital da marca Brookfield modelo DV-III. Para o óleo da polpa análises foram realizadas nas temperaturas entre 20 °C e 70 °C, em intervalos de 10°C. O *spindle*, para análise do óleo, foi SC 4-27 para a faixa de temperatura de 20 °C a 40 °C. Para faixa de temperatura de 50 °C e 70 °C foi utilizado o *spindle* SC 4-18. Logo para o óleo da amêndoa as análises foram realizadas nas temperaturas entre 20 °C e 40 °C, em intervalos a 5 °C. O *spindle*,

para análise do óleo, foi SC 4-27, ambos com velocidade rotacional entre 10 e 220 rpm. A viscosidade foi obtida para cada temperatura por meio de um ajuste linear nos gráficos de tensão de cisalhamento (dinas/cm²) por taxa de cisalhamento (s⁻¹). O valor obtido para o coeficiente angular da reta obtida corresponde à viscosidade cinemática da amostra na temperatura analisada.

Para ajustar os valores encontrados, utilizou-se então o modelo de Guzman (Equação 3), o qual é tradicionalmente usado na literatura (REID *et al.* 1988).

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} \quad 3$$

Sendo:

μ - viscosidade cinemática

A – coeficiente linear

B – coeficiente angular

T – temperatura absoluta

3.3.3. MASSA ESPECÍFICA

A determinação da massa específica foi realizada no departamento de física da Universidade Estadual de Maringá - UEM. Foi utilizado um densímetro, marca Anton Paar, modelo DMA 5000, conforme mostra a Figura 8. A massa específica do óleo da polpa foi determinada variando-se a temperatura, na faixa de 20°C a 60°C, e para óleo da amêndoa variou-se de 20 a 50 °C, ambos em intervalos de 5°C.



Figura 8 - Densímetro modelo DMA 5000 Anton Paar

3.3.4. DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ

A determinação do índice de acidez foi realizado conforme o método da AOAC 948-28. O método é aplicado a óleos vegetais brutos e refinados e à gordura animal. Para essa análise, pesou-se 2 g da amostra em um frasco erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução neutra de éter-álcool (2:1). Adicionou-se de duas gotas do indicador fenolftaleína, a solução foi titulada com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L até o aparecimento da coloração rósea. Utilizou-se a Equação 4 para o cálculo do índice de acidez, em mgKOH/g óleo. E para expressar a acidez em porcentagem e em porcentagem em ácido oleico utilizou-se as equação 5.

$$IA = \left(\frac{v.f.5,61}{p} \right) \quad 4$$

$$IA = \left(\frac{v.f.M.28,2}{P} \right) \quad 5$$

sendo que:

v = volume em mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio;

P = massa da amostra em gramas.

3.3.5. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação, de acordo com a norma AOCS Cd 3-52, é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (em mg) necessária para saponificar totalmente 1g de óleo ou de gordura. O valor obtido indica indiretamente a quantidade em massa de AG, obtidos após a saponificação, pois é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos AG dos glicerídeos presentes.

Num erlenmeyer de 250 mL, pesou-se 2g de óleo. Com auxílio de uma bureta, adicionou-se 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 M. Adaptou-se o erlenmeyer em condensador de refluxo. Ferveu-se em banho-maria durante 30 minutos (para ocorrer à saponificação). Resfriou-se o frasco e adicionou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se o excesso de potássio com ácido clorídrico 0,5M até que a coloração rósea desaparecer. Analogamente titulou-se o branco nas mesmas condições. A diferença entre os volume de mL de ácido clorídrico gastos nas duas titulações é equivalente à quantidade de hidróxido de potássio gasto na saponificação. A equação 7 expressa índice de saponificação em mgKOH/g óleo.

$$IS = \left(\frac{V-v \cdot 28}{P} \right) \quad 5$$

V= volume de ácido clorídrico 0,5M gasto na titulação da prova em branco

v= volume de ácido clorídrico 0,5M gasto na titulação da amostra

P= peso da amostra em g.

28= mg de KOH neutralizados por 1 mL de HCl 0,5 M.

3.3.6. TEOR DE UMIDADE

O teor de umidade foi determinado por meio do método Karl Fischer. Para isto, utilizou-se equipamento Karl Fischer, da marca Analyser, modelo Umidade controle KF-1000, pelo método ASTM D – 4377.

3.3.7. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO

O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do seu grau de insaturação sendo expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). As determinações do índice de iodo foram baseadas no método da AOAC – 920.159.

Pesou-se 0,2g de óleo da polpa da macaúba em um erlenmeyer de 500 mL contendo 25 mL de tetracloreto de carbono. Adicionou-se numa bureta com de 25 mL com solução de Wijs. Agitou-se assegurando perfeita homogeneização. Deixou-se em repouso ao abrigo da luz à 25° C, por 30 minutos. Adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio a 25% e 100 mL de água destilada fervida e fria. Titulou-se o conteúdo com solução de tiosulfato de sódio 0,1M adicionado lentamente e com agitação constante até a obtenção de cor fraca amarelada. Adicionou-se 1 mL de solução indicadora de amido 0,5% e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Analogamente foi realizada uma titulação do branco. Os resultados numéricos foram obtidos pela Equação 8.

$$II = \left(\frac{V_b - V_a \cdot M \cdot 12,68}{p} \right) \quad 6$$

Sendo;

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

V_b = volume em mL da solução de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na solução do branco

M= Molaridade

P= Massa da amostra

3.3.8. TEOR DE GLICEROL LIVRE

O teor de glicerol livre foi realizado pelo método titulométrico (metodologia modificada, baseada no método oficial da AOCS (Ca 14-56) que consiste na pesagem de aproximadamente 3 g de uma amostra do biodiesel. Essa massa é colocada em um funil de separação e adicionados 20 mL de água destilada e 0,5 mL de solução H_2SO_4 (1:4). A mistura é agitada e deixada em repouso até que ocorra a formação de duas fases. A fase mais densa (mais clara) é retirada e colocada num erlenmeyer de 150 mL, ao qual serão adicionados 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L. Após 10 minutos em repouso, é adicionado 4 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio. A amostra é então

agitada para homogeneização e titulada com arsenito de sódio 0,1 mol/L até que a coloração se torne um pouco mais clara. Após a adição de gotas de solução de amido, a titulação prossegue até o ponto de viragem, ou seja, quando a solução se torna incolor.

3.3.9. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA

A massa molar médias (MMM) do óleo vegetal foi calculada de acordo com Ehimen *et al.*, (2010) e Georgogianni *et al.* (2007), foi utilizado porcentagens de AG obtidos por cromatografia gasosa. Os valores da MMM foram obtidos por meio das Equações (9) e (10),

$$MMTG = [3. (MMM) + 41] \quad 7$$

$$\Sigma MMM = [(Miag - MH). (Zi)] \quad 8$$

Sendo que:

MMM = massa molar média

Miag = massa molar do ácido graxo i

MH = massa atômica de um hidrogênio

Zi = porcentagem de ácido graxo

MMTG = massa molar do Triglicerídeo

3.4. FILTRAÇÃO DO ÓLEO BRUTO

Para a realização da reação de esterificação o óleo bruto da polpa da macaúba foi filtrado em um funil de buchner equipado em um kitassato sob vácuo, foi utilizado papel filtro qualitativo, gramatura de 80 g/m² e diâmetro de 12,5 cm. A Figura 9 mostra o óleo bruto pré e pós-filtrado.



Figura 9 - Óleo bruto não filtrado (A); Óleo bruto filtrado (B).

3.5. PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial é uma técnica utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se, assim, a análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais. O planejamento fatorial é a única maneira de prever interação entre os fatores.

Neste trabalho, foram avaliados três fatores, catalisador, temperatura e RM óleo:álcool, com cinco níveis, 0,5, 1 e 1,5; 90, 105 e 120 °C; 4:1, 8:1 e 12:1 respectivamente. Sendo assim, foi confeccionado um planejamento fatorial 2^3 .

O número total de ensaios em um experimento central composto, baseado em um experimento fatorial completo pode ser representado conforme mostra a Equação 11.

$$n = 2^k + 2k + m$$

9

sendo

2^k o número de pontos fatoriais,

$2k$ o número de pontos axiais

(α) e m o número de replicações do ponto central.

O valor α corresponde a $F^{1/4}$, em que F é o número de pontos fatoriais e corresponde a 2^k quando um experimento fatorial completo é usado.

Foram estudados três fatores em três níveis cada um, foram quatro pontos fatoriais, quatro pontos axiais e dois no replicações do ponto central totalizando 17

experimentos, e em cada condição a resposta avaliada foram o rendimento em ésteres. Conforme a Tabela 10. Os pontos axiais terão $\alpha=1,68$.

Tabela 10 - Matriz experimental para o planejamento fatorial composto

Ensaio	Variáveis			Variáveis codificadas		
	Catalisador	RM. Etanol/óleo	Temp. °C	X1	X2	X3
1	1,3	10,38	113,93	1	1	1
2	1,3	5,62	113,93	1	-1	1
3	1,3	10,38	96,9	1	1	-1
4	1,3	5,62	96,9	1	-1	-1
5	0,7	10,38	113,93	-1	1	1
6	0,7	5,62	113,93	-1	-1	1
7	0,7	10,38	96,9	-1	1	-1
8	0,7	5,62	96,9	-1	-1	-1
9	1,5	8	105	1,68	0	0
10	0,5	8	105	-1,68	0	0
11	1	12	105	0	1,68	0
12	1	4	105	0	-1,68	0
13	1	8	120	0	0	1,68
14	1	8	90	0	0	-1,68
15	1	8	105	0	0	0
16	1	8	105	0	0	0
17	1	8	105	0	0	0

3.5.1. PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEOS VEGETAIS

Os experimentos foram realizados em escala laboratorial, para a produção de biodiesel a partir do óleo da polpa da macaúba. Na reação de esterificação, foram utilizado etanol etílico anidro 99,8%, ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador, sendo a quantidade adicionada calculada sempre em relação à massa do óleo conforme Saviato (2012). Os parâmetros reacionais, temperatura e RM *álcool:óleo* e catalisador, foi utilizado metodologia de superfície de resposta para que a melhor condição fosse determinada. Foi utilizado um reator PARR 4843, sob pressão e agitação constante, 70 psi, e 350 rpm respectivamente. A Figura 10 mostra a o reator Parr utilizado nas reações de esterificação.

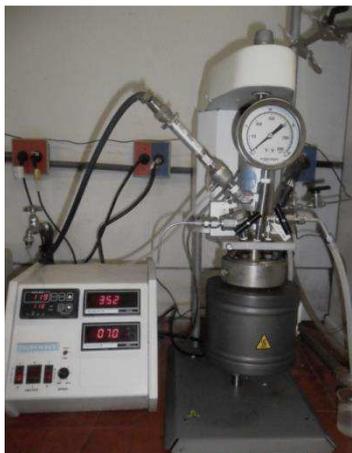


Figura 10 - Reator Parr

Após o término da reação, a mistura reacional foi submetida a um evaporador rotativo marca Fisatom, modelo 803. Ligado a uma bomba hidro vácuo, marca Marconi, modelo MA 053 sob vácuo de 600 mmHg, conforme mostra a Figura 11, e temperatura do banho a 60 °C para a recuperação do álcool excedente. A separação da fração rica em ésteres etílicos e da glicerina foi realizada por decantação.



Figura 11 - Rota evaporador equipada em uma bomba hidro vácuo

Após a decantação e separação, a fase superior, contendo os ésteres etílicos, foi lavada com água saturada de CaCO_3 para a neutralização do ácido sulfúrico. Após a primeira lavagem foi adicionada água destilada a 65°C para a retirada de resíduos indesejados. Foram realizadas três lavagens utilizando 30 g de água. Após decantar novamente, a amostra foi levada ao evaporador rotativo a 75°C, sob vácuo, para eliminar a umidade e, finalmente, para ser analisada. A Figura 12 apresentam a separação de fases (a) e Biodiesel lavado para ser analisado (B).

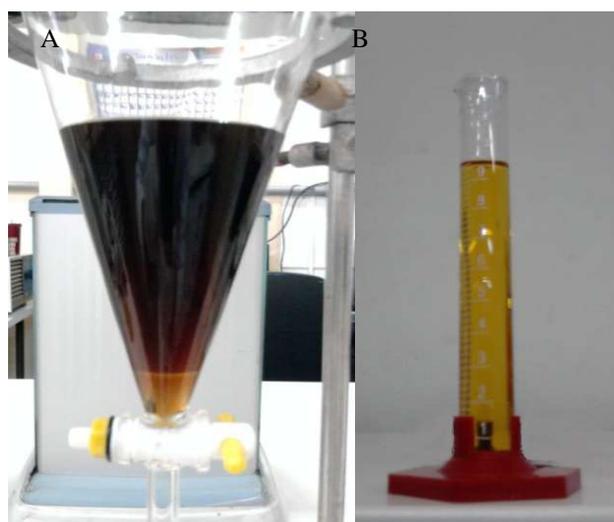


Figura 12 – Separação de Fases do Biodiesel (A); Biodiesel lavado para ser analisado (B)

4. RESULTADOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DA AMÊNDOA DE MACAÚBA

4.1.1. TEOR DE UMIDADE E ÓLEO NA AMÊNDOA

Os dados experimentais obtidos com os frutos coletados no mês de junho apresentaram um teor de óleo baixo em relação aos demais meses, em razão dos frutos estarem verdes. Os frutos coletados no mês de outubro apresentaram o maior teor de óleo dentre os meses analisados 67,2%. Em relação aos frutos coletados nos meses de janeiro e fevereiro, os resultados indicaram um decréscimo no teor de óleo. Estes valores estão de acordo com os resultados reportados por Duarte et al (2010) pois, neste período de maturação, os frutos já estão maduros e os óleos presentes na amêndoa migram para a polpa do fruto.

A Tabela 11 mostra o teor de óleo e a umidade em base úmida da amêndoa dos frutos coletados entre junho e fevereiro.

Tabela 11 - Teor de óleo e umidade da amêndoa dos frutos coletados entre junho e fevereiro

Mês	Teor óleo BU (%)	Umidade da amêndoa (%)
Junho	31,2 ^c	82,0 ^a
Julho	50,3 ^b	61,8 ^{bc}
Agosto	51,2 ^b	64,4 ^b
Setembro	63,0 ^{ab}	46,8 ^c
Outubro	67,2 ^a	35,7 ^d
Novembro	63,9 ^{ab}	20,1 ^e
Dezembro	64,4 ^{ab}	15,1 ^e
Janeiro	55,2 ^{ab}	12,3 ^e
Fevereiro	55,5 ^{ab}	15,5 ^e

BU- Base Úmida. Os resultados representam a média \pm desvio padrão das análises realizadas em triplicata. Médias seguidas por letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey (P <0,05).

A partir dos resultados apresentados, observa-se uma umidade elevada na amêndoa no mês de junho, pois o fruto apresenta maior concentração de água por estar verde. Segundo Duarte *et al* (2012) a tendência de maturação do fruto, há uma redução substancial

da umidade, indicando que o controle da maturação dos frutos e a definição do ponto de colheita proporcionam, não só um maior rendimento em óleo, mas também a redução dos custos de secagem.

Para as palmeiras avaliadas, houve uma variação no peso de amêndoa, na umidade e no teor de óleo. Tendo um acúmulo médio de óleo de 58,3% para os meses de Dezembro, Janeiro e fevereiro, período de safra dos frutos da macaúba. Seguindo Duart *et al* (2012), os resultados permitem uma definição do tempo ideal para colheitas dos frutos.

4.1.2. TESTE PARA ANOVA RELATIVA AO TEOR DE ÓLEO E UMIDADE NA AMÊNDOA

Foi feita a análise de variância (anova) para o comportamento do óleo e da umidade na amêndoa nos meses de coleta. A tabela 12 apresenta os valores da anova para o óleo e a umidade nos meses analisados.

Tabela 12 - Análise de variância para o teor de óleo e umidade na amêndoa.

	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F Valor	Pr(>F)
Teor de Óleo					
Mês	8	2959,2	369,9	12,86	$7.84.10^{-6}$
Residual	17	488,9	28,8		
Teor de Umidade					
Mês	8	2959,2	369,9	12,86	$7.84.10^{-6}$
Residual	17	488,9	28,8		

Observá-se que o valor da anova é muito pequeno $p\text{-valor} = 7,84.10^{-6}$ ($<0,05$) sendo assim há diferença no teor de óleo e na umidade, que significa que em uns dos meses o teor de óleo e de umidade é diferente. Para verificar a normalidade entres os meses avaliados foi aplicado o Teste de Tukey apresentado na Tabela 11. Logo o p-valor apresentado na tabela 12 são iguais indicando que o aumento do óleo é proporcional a diminuição da umidade.

4.1.3. COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS

Observa que no Comportamento Sazonal da Amêndoa da Macaúba houve uma diferença significativa nos AG. Apresentou um teor de AG insaturados superiores no fruto verde, e inferior no fruto maduro.

Pode-se observar, nos meses avaliados, uma variação nas quantidades dos principais AG no óleo da amêndoa. O ácido láurico (C12:0) apresenta um aumento em sua composição, enquanto o ácido oleico (C18:1n-9) apresenta uma redução com o passar dos meses. Outros AG, presentes em menores quantidades, não apresentam aumento ou decréscimo de concentração, como o ácido linoleico em sua forma cis.

Observa-se na Tabela 1 que, no mês de Junho, a composição do óleo de amêndoa da macaúba é constituída, em sua maioria, pelos ácidos oléico (C18:1n-9), palmítico (C16:0), mirístico (C14:0) e láurico (C12:0). Conforme os frutos tende ao estágio de maturação, há uma diminuição dos ácidos oleico e palmítico, e um aumento na quantidade dos ácidos mirístico e láurico. Este fato pode estar relacionado com o estágio de oxidação do óleo.

Este comportamento já foi observado por Duart *et al.* (2012) que realizou um estudo sobre a composição do óleo da amêndoa de macaúba durante um certo período de maturação.

Os dados experimentais referentes à composição média (em porcentagem) de AG do óleo da amêndoa da macaúba estão representados na Tabela 13.

Tabela 13 - Composição Média em Percentagem dos Ácidos Graxos Presentes no Óleo da Amêndoa da Macaúba

	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro	Janeiro	Fevereiro
C 8:0	0,49±0,85 ^d	4,20±0,544 ^c	4,77±0,69 ^{bc}	6,48±0,40 ^{ab}	5,61±1,15 ^{bc}	6,63±0,91 ^{ab}	7,15±1,10 ^{ab}	6,06±1,24 ^{abc}	8,67±0,39 ^a
C 10:0	0,42±0,72 ^a	3,06±0,393 ^b	3,52±0,54 ^{bc}	4,94±0,39 ^d	4,99±0,44 ^{cde}	5,39±0,84 ^{de}	5,68±0,75 ^{de}	5,18±0,26 ^{de}	6,73±0,27 ^e
C 12:0	9,95±3,36 ^a	25,2±2,37 ^b	29,82±3,29 ^b	39,93±3,32 ^c	43,48±1,13 ^c	41,88±4,19 ^c	42,53±0,03 ^c	39,85±0,57 ^c	46,52±1,32 ^c
C 14:0	2,36±0,74 ^a	4,99±0,50 ^b	5,25±0,10 ^b	6,48±0,63 ^c	7,40±0,06 ^c	7,23±0,46 ^c	7,34±0,39 ^c	7,40±0,19 ^c	7,92±0,07 ^c
C 16:0	6,43±0,50 ^a	6,16±0,28 ^a	5,87±0,54 ^a	5,24±0,60 ^b	5,48±0,25 ^a	5,53±0,12 ^a	5,56±0,38 ^a	6,21±0,26 ^a	5,39±0,23 ^a
C16:1	0,31±0,55 ^a	0,0±0,0 ^b	0,0±0,0 ^b	0,0±0,0 ^b	0,0±0,0 ^b	0,26±0,45 ^a	0,0±0,0 ^b	0,0±0,0 ^b	0,0±0,0 ^b
C 18:0	1,86±0,24 ^a	2,33±0,77 ^{ab}	2,57±0,14 ^{bc}	2,82±0,13 ^c	2,80±0,19 ^{bc}	2,86±0,27 ^c	2,92±0,19 ^{bc}	2,78±0,04 ^{bc}	2,73±0,03 ^{bc}
C 18:1n-9	62,0±5,92 ^a	46,01±1,31 ^b	40,22±4,31 ^b	28,95±4,11 ^c	26,14±1,79 ^c	25,99±3,15 ^c	24,98±1,84 ^c	28,78±1,61 ^c	19,60±1,53 ^c
C 18:2n-6 Trans	3,64±1,71 ^a	3,27±3,14 ^a	0,0±0,0 ^b	0,0±0,0 ^b	0,0±0,0 ^b	0,0±0,0 ^b	0,48±0,67 ^b	0,0±0,0 ^b	0,0±0,0 ^b
C 18:2n-7 Cis	10,1±0,86 ^a	4,23±3,68 ^b	3,00±2,54 ^b	0,38±0,75 ^b	0,0±0,0 ^b	2,68±0,42 ^b	3,12±0,44 ^b	3,10±0,82 ^b	1,44±1,47 ^b
C 18:3	2,34±1,56 ^a	0,52±0,89 ^a	3,08±3,58 ^a	4,79±0,67 ^a	4,03±0,51 ^a	1,55±2,69 ^a	0,20±0,29 ^a	0,60±0,85 ^a	0,97±1,37 ^a

AG – Ácido Graxo C8:0 – Ácido Caprílico C10:0 – Ácido Cáprico C12:0 – Ácido Láurico C14:0 – Ácido Mirístico C16:0 – Ácido Palmítico C16:1n-7 – Ácido Palmitoleico C18:0 – Ácido Esteárico C18:1n-9 – Ácido Oleico C18:2n-6* – Ácidos Linoleico Trans C18:2n-6* – Ácido Linoleico Cis C18:3n-7** Ácido Linolênico C18:3n-3.

Os resultados representam a média ± desvio padrão das análises realizadas em triplicata. Médias seguidas por letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey (P <0,05).

Observou-se nas composições dos AG saturados e monoinsaturados e poli-insaturados, conforme apresentado Tabela 14, que houve um aumento em percentual de AG de cadeia curta e um decréscimo nos AG de cadeia longa.

Os resultados contidos na Tabela 13 indicam que, dentre os meses analisados, o mês de Junho seria, segundo McOSKER *et al.* (1962), o mais recomendável para alimentação pois é o que apresenta o maior teor de AG monoinsaturados 78,66% e polinsaturados 13,57% e de saturados somente 7,76%. No mês de Fevereiro, observa-se que 56,77% do óleo é composto por AG saturados, sendo 39,86% de AG monoinsaturados e 3,36% de AG poliinsaturado. Assim, neste período o óleo da amêndoa da macaúba é de utilidade para aplicações que necessitem de um óleo com alto teor de AG saturados. A Figura 13 e 14 mostra o cromatograma referente os mês de junho e fevereiro.

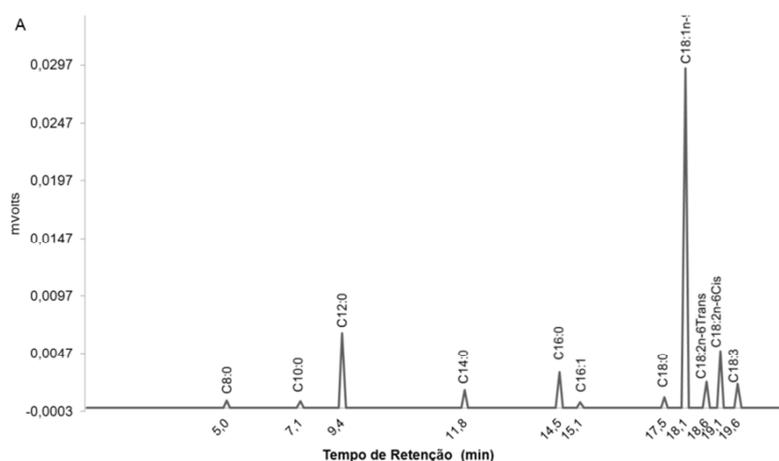


Figura 13 - Cromatograma Referente ao Mês de Junho/2012

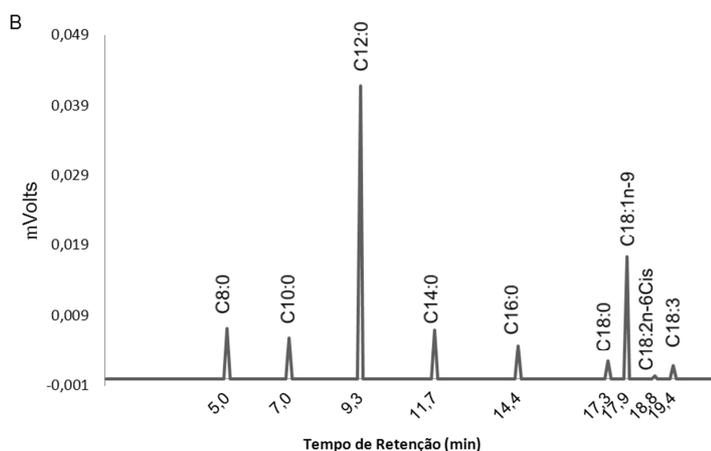


Figura 14 - Cromatograma Referente ao Mês de Fevereiro/2013

Tabela 14 - Composição Média dos Ácidos Graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados Presentes no Óleo da Amêndoa da Macaúba

Período	% Composição		
	Saturado	Monoinsaturado	Poliinsaturado
Junho	7,76	78,66	13,57
Julho	22,98	69,00	8,02
Agosto	28,06	65,34	6,59
Setembro	40,41	53,26	6,32
Outubro	44,65	50,19	5,16
Novembro	44,58	50,00	5,42
Dezembro	46,58	49,05	4,36
Janeiro	41,86	53,54	4,60
Fevereiro	56,77	39,86	3,36

A partir da composição em AG obtidos por cromatografia a gás nos meses avaliados, foi determinada a massa molar média (MMM) do óleo da amêndoa. Deste modo, a diferença entre junho a fevereiro foi 11,27%. Os valores numéricos são encontrados na Tabela 15. As análises foram realizadas em datas condições distintas, sendo assim, não foram apresentados valores para o desvio padrão. A Figura 15 mostra o gráfico da MM em (g/mol) em função do tempo de maturação com desvio padrão obtido pelo teste de TukeyHSD.

Tabela 15 - Valores obtidos da massa molar média

Mês	MM (g/mol)
Junho	783,79 ^a
Julho	775,72 ^a
Agosto	749,80 ^a
Setembro	700,50 ^b
Outubro	695,47 ^b
Novembro	695,47 ^b
Dezembro	695,35 ^b
Janeiro	695,44 ^b
Fevereiro	695,47 ^b

Os resultados representam a média \pm desvio padrão das análises realizadas em triplicata. Médias seguidas por letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$). Letras diferentes diferem por teste Tukey ($P < 0,05$)

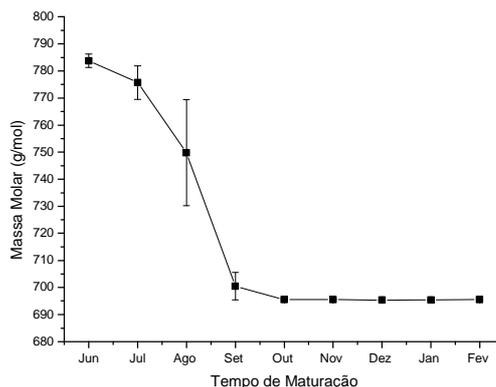


Figura 15 – Massa molar em (g/mol) em função do Tempo de Maturação do Fruto.

4.1.4. MASSA ESPECÍFICA

É possível afirmar que a massa específica do óleo é menor do que a massa específica da água, visto que dado um mesmo volume das duas substâncias, há mais matéria concentrada na água do que no óleo.

Observa-se também uma pequena diferença na massa específica de diferentes tipos de óleos. Isso se deve a presença de cadeias de AG de diversos tamanhos. Conforme aumenta o número de carbonos na cadeia e conseqüentemente a massa do ácido graxo, maior será a massa específica do óleo (REZENDE, 2009).

Os valores médios da massa específica do óleo da amêndoa de macaúba a 20°C estão reportados na tabela 16.

Tabela 16 - Valores médios obtidos pelo teste de tukey da massa específica do óleo.

Mês	Massa Específica (g/cm ³)
Junho	0,9146 ^a
Julho	0,9134 ^a
Agosto	0,9149 ^a
Setembro	0,9113 ^a
Outubro	0,9087 ^a
Novembro	0,9144 ^a
Dezembro	0,9072 ^a
Janeiro	0,9060 ^a
Fevereiro	0,9053 ^a

Letras iguais, as médias não diferem entre si pelo teste de Tukey (P < 0,05).

A tabela 17 apresenta os valores obtidos de todos os meses analisados expressando a massa específica maior para frutos verdes

Tabela 17 - Massa Específica Média do Óleo da Amêndoa de Macaúba

Temp. (°C)	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro	Janeiro	Fevereiro
20	0,9146±0,0011	0,9134±0,0055	0,9149±0,0015	0,9113±0,0035	0,9087±0,0088	0,9144±0,0011	0,9072±0,0065	0,9065±0,0028	0,9053±0,0031
25	0,9111±0,0010	0,9101±0,0057	0,9113±0,0015	0,9079±0,0036	0,9052±0,0088	0,9107±0,0011	0,9034±0,0063	0,9029±0,0029	0,9024±0,0022
30	0,9076±0,0010	0,9069±0,0060	0,9078±0,0016	0,9043±0,0037	0,9017±0,0037	0,9070±0,0013	0,8994±0,0061	0,8992±0,0031	0,8985±0,0023
35	0,9041±0,0010	0,9032±0,0059	0,9043±0,0016	0,9007±0,0037	0,8981±0,0037	0,9031±0,0017	0,8953±0,0058	0,8954±0,0033	0,8949±0,0026
40	0,9005±0,0010	0,8997±0,0060	0,9007±0,0017	0,8972±0,0038	0,8944±0,0092	0,8988±0,0028	0,8907±0,0051	0,8916±0,0036	0,8911±0,0029
45	0,8970±0,0010	0,8962±0,0060	0,8972±0,0017	0,8936±0,0038	0,8905±0,0097	0,8940±0,0048	0,8856±0,0041	0,8874±0,0046	0,8872±0,0033
50	0,8935±0,0010	0,8927±0,0061	0,8937±0,0018	0,8900±0,0039	0,8867±0,0098	0,8887±0,0078	0,8804±0,0040	0,8826±0,0067	0,8847±0,0009

A massa específica é variável de substância para substância e depende, também, de fatores externos, tais como temperatura e pressão. A massa específica de líquidos e sólidos depende mais da temperatura do que da pressão (ÇENGEL & CIMBALA, 2011). Os dados indicados na Tabela 17 mostram o comportamento esperado para líquidos, visto que a massa específica de líquidos diminui com o aumento da temperatura. A Figura 16 mostra este comportamento para o óleo da amêndoa da macaúba extraída no mês de Junho.

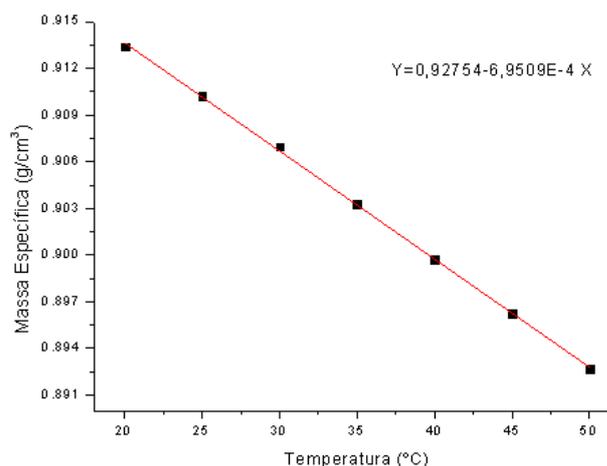


Figura 16 - Comportamento Massa Específica vs. Temperatura para o Óleo Referente ao Mês de Junho

O comportamento da massa específica com a temperatura foi ajustado por meio de uma regressão de dados, confirmando um comportamento linear para o óleo em todos os meses avaliados. A Figura 16 mostra o ajuste feito referente ao mês de Junho, bem como a equação da reta ajustada. A Tabela 18 mostra as constantes do ajuste feito para os dados experimentais.

Tabela 18 - Correlações Lineares para a Massa Específica do Óleo da amêndoa de Macaúba

Meses	Constantes		Pontos	%Desvio	Faixa de
	m	c	Exp.	Médio	Temp.
Junho	-7,03307E-4	0,92872	7	0,99998	20-50
Julho	-6,9509E-4	0,92754	7	0,99946	20-50
Agosto	-706486E-4	0,92905	7	1	20-50
Setembro	-7,10812E-4	0,92565	7	0,99996	20-50
Outubro	-7,33788E-4	0,92363	7	0,99933	20-50
Novembro	-8,48564E-4	0,93214	7	0,99394	25-50
Dezembro	-8,90612E-4	0,92581	7	0,99519	20-50
Janeiro	-0,00394	0,91088	7	0,99708	20-50
Fevereiro	-7,1211E-4	0,91984	7	0,99714	20-50

Densidade = $c + mT$

O comportamento da massa específica não possui um padrão fixo de aumento ou diminuição com o passar dos meses. A Figura 17 indica a 20°C que houve uma tendência de decaimento na massa específica nos meses avaliados, somente o mês de Agosto e Novembro que teve um aumento em comparação com os demais.

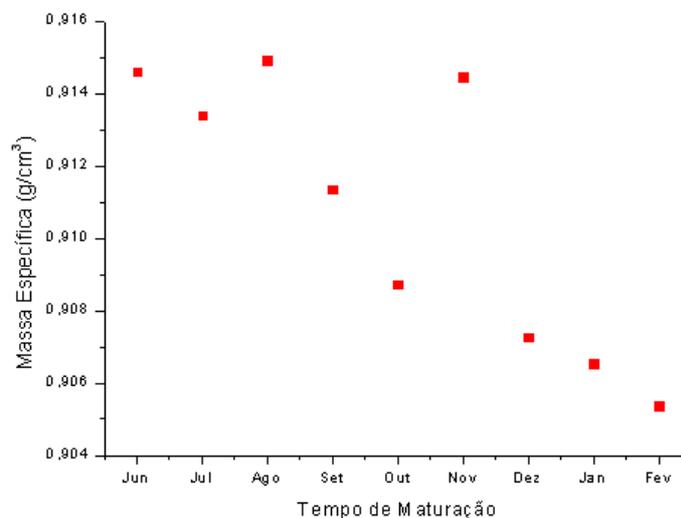


Figura 17 - Comportamento Massa Específica vs. Mês Avaliado a temperatura a 20 °C

Podemos relacionar o comportamento da massa específica com a composição de AG saturados, monoinsaturados e polinsaturados no óleo, no mês de estudo.

De acordo com Da Poian (2008) a forma espacial dos AG insaturados apresentam um arranjo tridimensional que impede seu empacotamento e suas estruturas possuem uma conformação não-linear e se mantêm mais afastadas umas das outras, conforme mostra a Figura 18 e AG saturados possuem arranjos lineares. Logo, o volume de um óleo composto em maior quantidade por ácidos insaturados é menor do que aquele ocupado por um óleo com maior quantidade de AG saturados. Pela equação (12), vemos que a densidade é inversamente proporcional ao volume. Logo, se o volume do óleo diminui devido ao aumento de AG insaturados, a densidade deste óleo aumenta. De acordo com a Tabela 14, o óleo referente à Junho possuía um percentual de 7,76% em ácidos saturados, 78,66% em ácidos monoinsaturados e 13,57% de polinsaturados, enquanto em fevereiro o percentual em AG saturados era de 56,77 e 39,86 e 3,36% respectivamente, mostrando então uma diminuição de ácidos insaturados e polinsaturados. Logo, a massa específica do óleo referente ao mês de fevereiro deve ser menor do que o óleo referente ao mês de Junho.

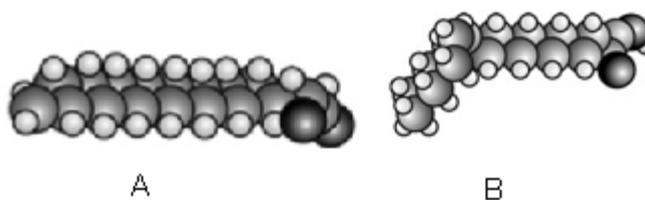


Figura 18 – Representação da conformação compacta linear de um ácido graxos saturado. Figura B representa uma conformação não-linear formada pelo ácido graxo insaturado. *Fonte: Da Poian (2008)*

4.1.5. VISCOSIDADE

Os valores experimentais obtidos para a viscosidade do óleo nos meses avaliados estão representados na Tabela 19. Observa-se uma diminuição acentuada na viscosidade do óleo à medida que a temperatura é acrescida. O comportamento de diminuição acentuada da viscosidade com o aumento da temperatura é característico de outros óleos vegetais. (FRANGE & GARCIA, 2009).

Tabela 19 – Valores de viscosidade na faixa de temperatura e mês avaliado

Temp. (°C)	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Jan	Fev
20	56,50	63,17	73,95	58,22	49,79	45,24	50,65	36,56	33,24
25	44,40	51,42	59,40	47,38	40,31	36,94	40,63	29,89	27,17
30	35,10	42,38	48,75	38,90	33,13	30,51	33,18	24,83	22,57
35	28,40	35,23	40,23	32,28	27,57	25,56	27,48	21,00	18,98
40	23,10	29,57	33,71	27,15	23,30	21,61	22,94	17,87	16,31

Na Figura 19 é apresentado diagrama da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o óleo do mês de Outubro, na temperatura de 20°C. A partir dessa figura, pode-se observar uma variação na viscosidade para taxas de cisalhamento menores do que 30 s⁻¹. Para valores de taxa de cisalhamento maiores que 30 s⁻¹, verificou-se o comportamento de um fluido tipo Newtoniano, visto que a viscosidade é constante para qualquer valor de taxa de cisalhamento. BROCK *et al* (2008) verificaram o mesmo comportamento para da viscosidade nos óleos de soja, milho, algodão, girassol, arroz, oliva e canola conforme variou-se a temperatura de 20 a 70°C.

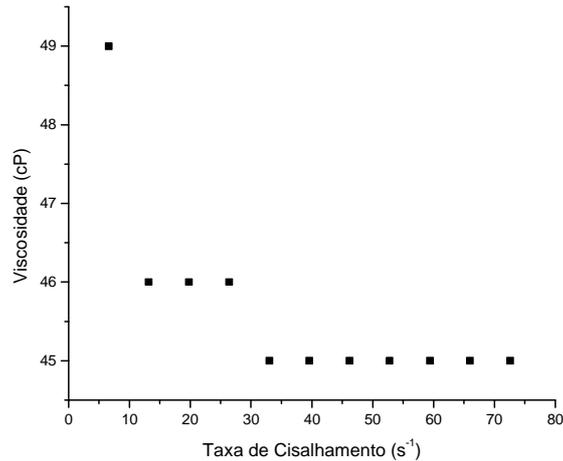


Figura 19 - Diagrama de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o óleo do mês de Outubro a 20°C.

Na Figura 20 são apresentados o comportamento tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento para a amostra do mês de Outubro nas temperaturas de 20 e 40°C. A partir da figura, observa-se uma tendência linear nos valores, indicando um comportamento reológico para fluidos de Newton.

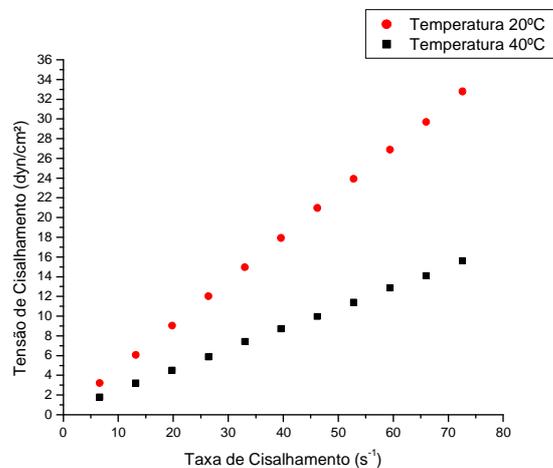


Figura 20 - Comportamento reológico do óleo analisado no mês de outubro nas temperaturas de 20 e 40°C

A viscosidade foi obtida para cada temperatura por meio de um ajuste linear nos gráficos de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento, como mostra a Figura 21. O valor obtido para o coeficiente angular da reta obtida corresponde à viscosidade da amostra na temperatura analisada. A viscosidade foi obtida pela média das viscosidades das amostras relativas ao mês analisado.

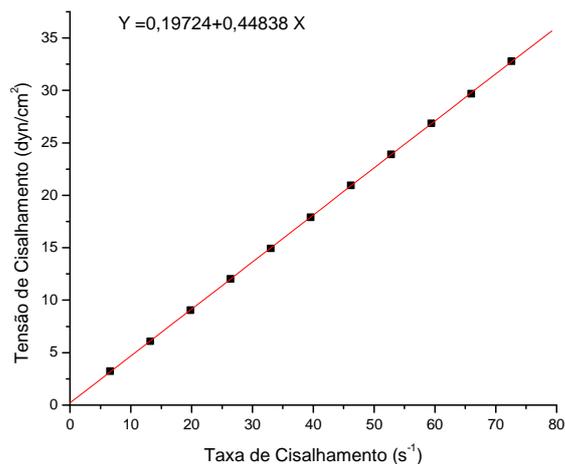


Figura 21- Viscosidade de uma amostra do óleo referente ao mês de outubro na temperatura de 20°C.

A Figura 22 representa o comportamento da viscosidade em função da temperatura para o óleo analisado nos meses de Junho e Fevereiro. Pode-se observar uma diminuição acentuada na viscosidade do óleo à medida que a temperatura é acrescida.

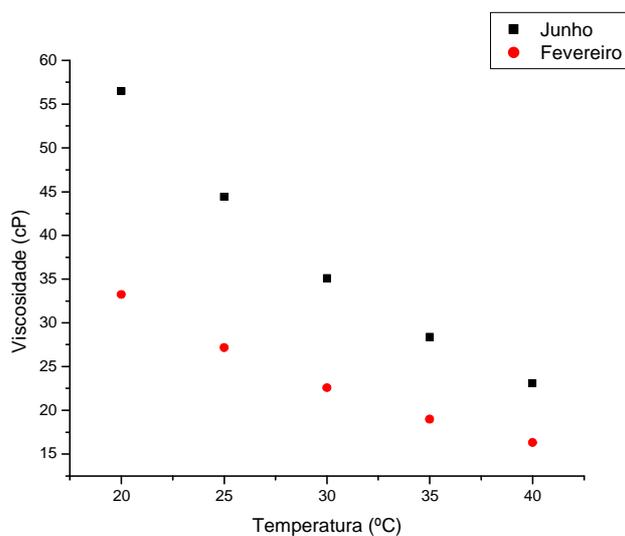


Figura 22 - Comportamento viscosidade vs. temperatura para os óleos analisados em junho e fevereiro

4.1.6. ÍNDICE DE ACIDEZ/SAPONIFICAÇÃO/TEOR DE UMIDADE

A tabela 20 mostra as propriedades físico-químicas do óleo da amêndoa de macaúba coletados entre Junho a fevereiro. Os valores encontrados para AGL estão próximos com a literatura e estão de acordo com a Resolução RDC n ° 270 da ANVISA

que permite uma acidez máxima de 5% para óleos brutos de côco. Considerando este limite, o óleo de da amêndoa de macaúba está dentro do limite permitido pela ANVISA (Brasil, 2005). Coimbra e Jorge (2011) analisaram óleo da amêndoa da macaúba, obtendo o valor de AGL de 0,45% em ácido oleico para o fruto maduro.

A aceleração da formação de AGL pode ser explicada pela diferentes regiões, condições climáticas, do tempo de armazenamento, temperatura de secagem dos frutos, e até mesmo pelo método de extração utilizado (Coimbra e Jorge 2011).

Tabela 20 - Propriedades físico-química do óleo da amêndoa da macaúba

Mês	IA (msd)	IS (msd)	TU (%) (msd)
Junho	1,7686±0,3108	214,21±8,3470	0,148±0,0187
Julho	0,6678±0,3820	205,07±0,3649	0,347±0,1330
Agosto	0,4411±0,0013	227,66±9,6757	0,452±0,0893
Setembro	0,2692±0,0100	225,92±2,8159	0,551±0,0645
Outubro	0,2251±0,0092	223,30±10,658	0,211±0,0440
Novembro	0,2252±0,0091	229,81±3,5676	0,163±0,0418
Dezembro	0,2526±0,0144	229,71±3,0271	0,226±0,1570
Janeiro	0,3066±0,0952	222,01±1,8416	0,115±0,0060
Fevereiro	0,3272±0,0947	223,56±1,9050	0,188±0,0050

IA - Índice de acidez IS - Índice de Saponificação TU - Teor de Umidade

As análises do índice de saponificação estão descritos na tabela 20, os valores obtidos estão de acordo com a resolução RDC n ° 270 da ANVISA. O índice de saponificação da maioria dos óleos vegetais consumidos no Brasil varia entre 181 e 265 mgKOH/g (ANVISA). COIMBRA & JORGE (2011) reportaram para a amêndoa da macaúba madura o valor de 201 mgKOH/g.

As análises do teor de umidade encontradas na amêndoa de macaúba nos meses avaliados estão descritos na Tabela 20. Segundo o MAPA (2006) para óleos vegetais refinados o teor máximo de umidade e materiais voláteis é de 0,1%. Os valores estão de acordo com e literatura.

4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DA POLPA

As determinações das características físico-químicas de um óleo vegetal representam importantes considerações para a escolha dos métodos catalíticos a serem utilizados nos processos reacionais. Na Tabela 21 são apresentadas estas características.

Tabela 21 - A Tabela 1 mostra os valores obtidos na caracterização físico-química do óleo da macaúba

Parâmetros	Valores Obtidos (m±sd)	Método
Índice de Acidez (mgKOH/g de óleo)	46,15 ± 1,01	AOAC - 940-28
Índice de Saponificação (mgKOH/g de óleo)	178,53±1,09	AOCS Cd 3-52
Teor de Umidade (%)	0,3395±0,005	ASTM D - 4377
Índice de Iodo (Wijs)	76,94±1,849	AOAC- 920.159

4.2.1. ÍNDICE DE ACIDEZ

O óleo da polpa de macaúba armazenado a temperatura de 25° C, apresentou um valor inicial de índice de acidez de 46,15±1,01 mg KOH/g de óleo. Os índices de acidez encontrados na literatura foram: Coimbra e Jorge (2008) 11.32±0.35; Rodrigues (2007) 30,8; Silva (2009) 1,56 mg KOH/g de óleo.

Um estudo conduzido por MARIANO *et al.* (2008) mostrou que o óleo da polpa da macaúba pode atingir valores de AGL acima de 30% em poucas semanas após queda do cacho. A Figura 23 mostra um crescente índice de AGL no óleo da polpa de macaúba ao longo do tempo de armazenamento.

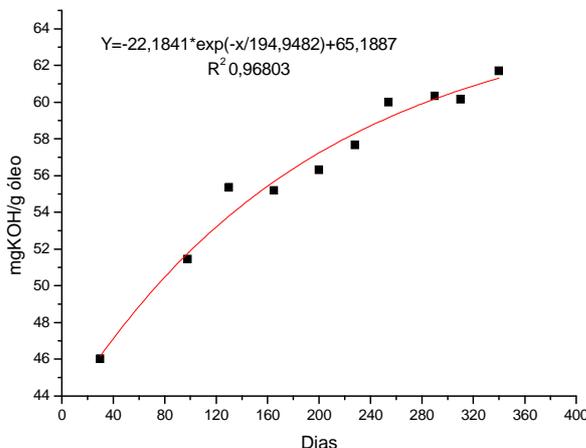


Figura 23 - Comportamento do índice de acidez do óleo da polpa de macaúba ao longo do tempo de armazenamento.

A decomposição de um triacilglicerol é catalisada por enzimas lipolíticas, sendo estas a maioria dos efetivos nas polpas, acelerando a formação de AGL no óleo contido nas polpas. Em menor grau esta reação pode ser acelerada por calor, luz e pela queda da fruta (COIMBRA e JORGE, 2008).

De acordo com a Resolução 270-2005 – ANVISA/RCD, para consumo humano, os óleos prensados a frio e não refinados, devem apresentar o máximo de 4,0 mg KOH/g.

4.2.2. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO E IODO

Os índices de saponificação e de iodo obtidos foram em média de $178,53 \pm 1,09$ mgKOH/g e $76,94 \pm 1,849$. Estes valores foram bem próximo aos dados reportados por (COIMBRA e JORGE, 2008) $181 \pm 0,5$ mgKOH/g e $80 \pm 0,9$; Silva (2009) $201,13$ mgKOH/g e $77,52$.

A quantidade de insaturação elevada presente no óleo era esperada, suportado pelos resultados obtidos a índice de iodo e análise da estabilidade oxidativa. Segundo Coimbra & Jorge (2011) estes parâmetros estão diretamente correlacionados com o grau de saturação e insaturação de um óleo. O índice de saponificação é indicativo do comprimento de cadeia de ácido graxo e o índice de iodo está relacionado ao grau de insaturação dos AG que constituem o óleo.

4.2.3. TEOR DE UMIDADE

A umidade do óleo foi determinada utilizando-se o método de Karl Fischer. Assim sendo, a análise indicou um teor de água no óleo de $0,3395 \pm 0,005\%$.

Segundo Amoedo e Muradian (2002), dentre os itens mais frequentemente analisados em alimentos, óleos e combustível, o teor de umidade é um importante dado de composição e em alguns casos é também um indicador da qualidade do produto.

4.2.4. MASSA ESPECÍFICA

A variação da umidade é pequena, mas a massa específica de AG cresce com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia e, reduz com o número de insaturações (REZENDE, 2009). A Figura 24 mostra a variação da massa específica em função da temperatura do óleo da polpa da macaúba.

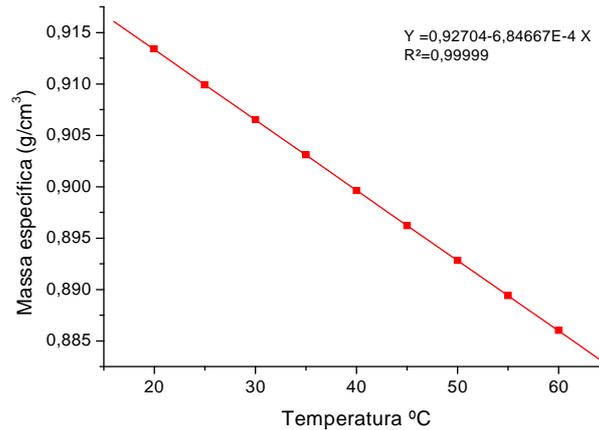


Figura 24 - Variação da massa específica do óleo da polpa da macaúba em função da temperatura.

Observou-se entre as temperaturas 20 a 60 °C uma diferença na massa específica de 3% no óleo da polpa de macaúba. Assim, esta diferença na densidade dos líquidos com o aumento da temperatura é devida à energia cinética presente entre os átomos da substância fazendo com que ela se expanda (aumentando volume). A massa da substância será a mesma, mas em volume diferente.

4.2.5. VISCOSIDADE

Na Figura 25 são apresentados os diagramas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para óleo nas temperaturas de 20 e 70°C. O comportamento reológico foi caracterizado por uma análise modelo linear (relação de Newton da viscosidade).

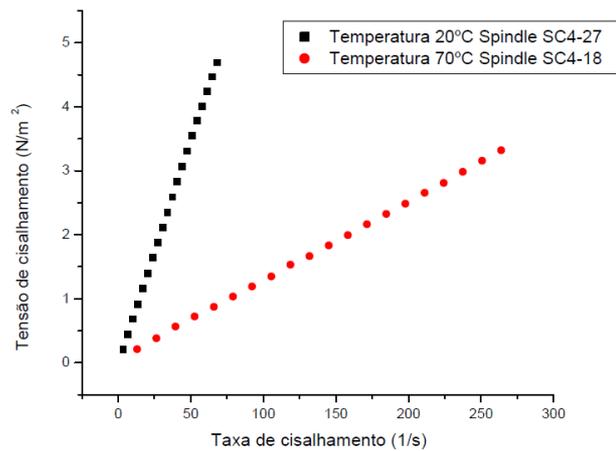


Figura 25 - Comportamento reológico nas temperaturas 20 e 70°C

A viscosidade foi obtida para cada temperatura por meio de um ajuste linear nos gráficos de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento, como o gráfico exposto na Figura 26 representa os dados referentes à temperatura de 70°C.

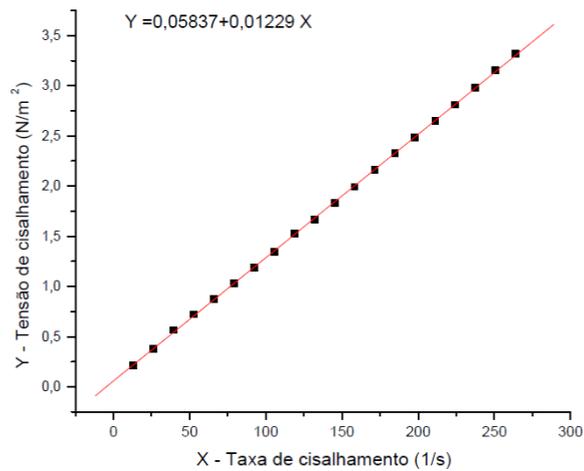


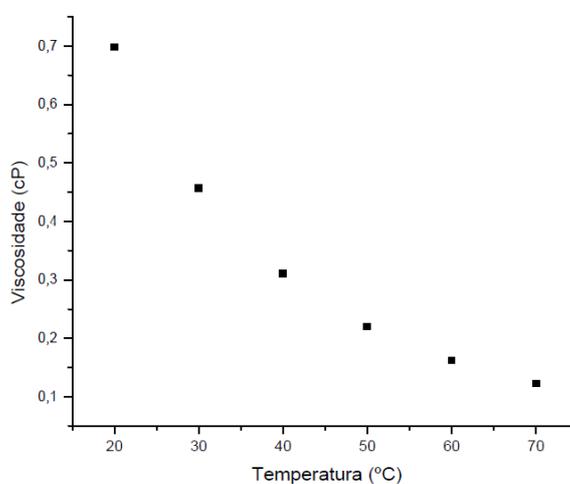
Figura 26 - Comportamento reológico do óleo a 70°C

Os valores de viscosidade medidos no intervalo de temperaturas de 20 a 70°C encontram-se indicados na Tabela 22.

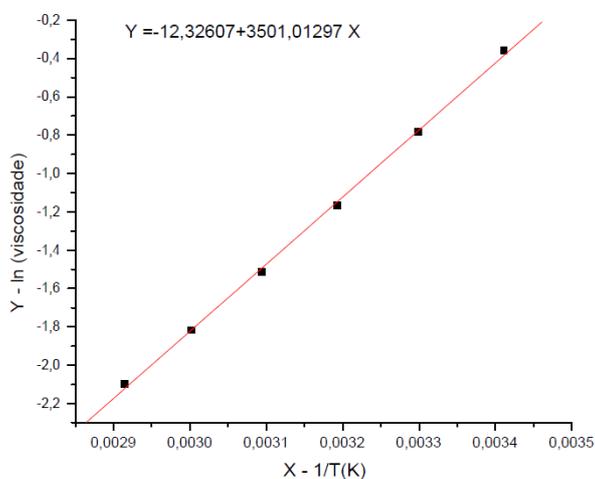
Tabela 22 - Viscosidades do óleo no intervalo de temperatura de 20 a 70°C

Temperatura (°C)	Viscosidade (cP)
20	69,821
30	45,742
40	31,104
50	21,995
60	16,244
70	12,264

Observa-se, a partir da Figura 27, uma diminuição acentuada na viscosidade do óleo à medida que a temperatura é acrescida.

**Figura 27** - Viscosidade do óleo da faixa de temperatura de 20 a 70°C

A Figura 28 representa a regressão dos dados, cujos parâmetros encontrados estão indicados na Tabela 22.

**Figura 28** - Modelo de Guzman para ajuste da viscosidade

Na Tabela 23 são apresentados os parâmetros do modelo de Guzman.

Tabela 23 - Parâmetros o modelo de Guzman

Parâmetro	Valor
A	-12,32607
B	3501,01297

A diminuição acentuada da viscosidade com o aumento da temperatura é característico de outros óleos vegetais. BROCK *et al.* (2008) verificaram que para valores de baixa temperatura, ocorre uma diferença mais nítida entre os valores de viscosidade quando comparados às temperaturas mais elevadas.

4.2.6. COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS

A Figura 29 mostra o cromatograma da composição dos AG dos óleos de polpa (mesocarpo). Os resultados são dados em mVolts em função do tempo de retenção.

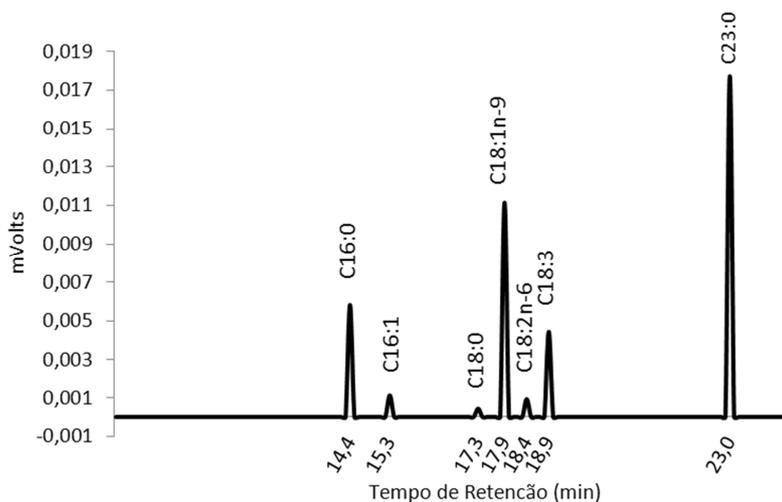


Figura 29 - Cromatograma - composição dos ácidos graxos do óleo da polpa da macaúba.

Para ácidos graxos insaturados, observou-se, principalmente para ácido oleico uma média de 52,47% e de ácido linoleico uma média de 15,78 %, e 4,60% para o ácido palmitoleico.

Quanto para AG saturados, a variação média observada para o ácido palmítico foi 22,10% e para o ácido esteárico, 1,61%. Para produção de biodiesel, DUART, *et al.*, (2010) cita que elevados teores de AG saturados podem levar a cristalização, devido à temperatura. A Tabela 24 Apresenta as percentagens dos AG obtidos por cromatografia em fase gasosa a partir do óleo bruto da polpa do fruto de macaúba.

Tabela 24 - Percentagem dos ácidos graxos do óleo da polpa de macaúba

Ácidos Graxos	Ácidos Graxos (%)
Ácido Palmítico C 16:0	22,15
Ácido Palmitoleico C16:1	4,60
Ácido Esteárico C 18:0	1,61
Ácido Oleico C 18:1n-9	52,47
Ácido Linoleico C 18:2n-6 cis	15,78
Ácido Linolênico C 18:3	3,39

4.2.7. MASSA MOLAR DO ÓLEO DA POLPA

A partir da composição em ácido graxo obtida para o óleo bruto analisado, foi determinada a MM do óleo da polpa da macaúba. Assim, o valor encontrado para a MM do óleo bruto da polpa da macaúba foi de 824,1883 g/mol.

4.3. OBTENÇÃO DE ÉSTERES A PARTIR DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA

4.3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a obtenção de ésteres a partir de óleos brutos e gordura animal com alto teor de AGL, tem-se a necessidade de um pré-tratamento para remover impurezas encontradas na matéria-prima para evitar efeitos adversos durante a reação catalítica (Melo 2012).

A fim de utilizar uma matéria-prima totalmente bruta de baixo custo sem tratamento adicional visando à contribuição nos custos de produção, foram estudados parâmetros por meio de otimização multivariada, que constituem experimentos para obter uma síntese com respostas variadas. Nos experimentos foram avaliadas as melhores condições experimentais por meio de um planejamento fatorial DCCR 2³, seguido de uma metodologia de superfície de resposta. Foram observados os efeitos simultâneos, que

influenciam o rendimento da reação de esterificação. Realizou-se uma triagem entre as variáveis: tipo de catalisador, temperatura e razão mássica *etanol:óleo*.

Na Tabela 25 são mostrados todos os ensaios conforme a matriz do planejamento experimental 2³ e os respectivos valores de rendimento para reação de transesterificação ácida via rota etílica com óleo da polpa de Macaúba, apresentando alto índice de acidez (55,2136 mgKOH/g amostra).

Tabela 25 - Matriz do planejamento fatorial e os rendimentos obtidos das variáveis para análise da catálise ácida de esterificação do óleo da polpa de Macaúba.

Ensaio	Variáveis			Variáveis Codificadas			Y%
	Catalisador	RM	Temperatura (°C)	X _C	X _R	X _T	
1	1,3	10,38:1	113,93	1	1	1	93,90
2	1,3	5,62:1	113,93	1	-1	1	91,16
3	1,3	10,38:1	96,07	1	1	-1	86,53
4	1,3	5,62:1	96,07	1	-1	-1	62,77
5	0,7	10,38:1	113,93	-1	1	1	83,50
6	0,7	5,62:1	113,93	-1	-1	1	72,87
7	0,7	10,38:1	96,07	-1	1	-1	49,63
8	0,7	5,62:1	96,07	-1	-1	-1	73,07
9	1,5	8:1	105,0	1,68	0	0	78,27
10	0,5	8:1	105,0	-1,68	0	0	75,23
11	1	12:1	105,0	0	1,68	0	89,17
12	1	4:1	105,0	0	-1,68	0	58,03
13	1	8:1	120,0	0	0	1,68	81,77
14	1	8:1	90,0	0	0	-1,68	47,80
15	1	8:1	105,0	0	0	0	78,27
16	1	8:1	105,0	0	0	0	79,93
17	1	8:1	105,0	0	0	0	81,67

Os dados foram analisados usando metodologias estatísticas convencionais (programa Statistic 7.1) e foi obtido o modelo de regressão representado pela Equação 13.

$$Y = 79,55 + 4,45X_C + 0,11X_C^2 + 4,83X_R - 1,02X_R^2 + 9,27X_T - 4,91X_R^2 + 4,91X_CX_R + 0,26X_CX_T + 1,62X_RX_T \quad 11$$

O modelo de regressão apresentado na Equação 12 indica que o rendimento em ésteres foi influenciado positivamente pela Temperatura, Catalisador e RM. O efeito da interação entre as variáveis determinada foi positivo, indicando que o aumento da quantidade de álcool utilizada na reação minimiza o efeito negativo causado pelo aumento da temperatura. O coeficiente de determinação (R²) obtido para este modelo foi de 0,72075

indicando que 72,07% da variabilidade das respostas podem ser explicados por este modelo.

A análise de variância (ANOVA) dos rendimentos foi realizada para determinar a significância e qualidade do ajuste do modelo quadrático, os efeitos significativos dos termos individuais e as interações no rendimento em ésteres estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 - Análise de variância (ANOVA) para o rendimento em ésteres obtidos a partir do óleo bruto da polpa de Macaúba.

Fonte de Variação	Grau de Liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado Médio	F _{calc}	p-valor
X _C (L)	1	806,192	806,192	12,980	0,0008
X _C (Q)	1	0,432	0,432	0,00696	0,9669
X _R (L)	1	958,134	958,134	15,4271	0,0003
X _R (Q)	1	35,267	35,267	0,56785	0,4554
X _T (L)	1	3518,128	3518,158	56,6463	0,0000
X _T (Q)	1	580,500	580,500	9,3468	0,0039
X _C X _R	1	579,184	579,184	9,3256	0,0039
X _C X _T	1	1,654	1,654	0,0266	0,8711
X _R X _T	1	63,700	63,700	1,0256	0,3171
Erro	41	2546,381	62,107		
Total Corrigido	50	9118,579		F_{0,05; 9,41} = 2,129	

A tabela 26 mostra que para os valores de F calculados maiores que o valor de F tabelado (2,129), demonstra que os modelos são estatisticamente significativos ao nível de significância de 95%. Da mesma maneira, os p-valores são menores do que 5%, indica também que, os termos quadráticos são estatisticamente significativos no modelo. A partir deste modelo foram construídos o gráfico de contornos e a superfície de resposta, conforme Figuras 31; 32 e 33, para que fossem avaliadas as condições em que são obtidos os maiores rendimentos em ésteres.

A Figura 30 mostra o gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental, para o rendimento dos ésteres etílicos obtidos a partir do óleo da polpa. Pode-se verificar que todas as variáveis independentes apresentaram efeitos significativos. Os valores de p-valor menores que 0,05 indicam que os fatores catalisador (1) razão molar etanol:óleo (2) e temperatura (3) são variáveis estatisticamente significativas a 95% de confiança. Pode-se observar, também, que a temperatura (C) foi a variável que apresentou maior efeito significativo. A conversão foi obtida considerando o percentual de AG esterificados, comprovados pela diminuição do valor de índice de acidez em relação ao seu valor inicial conforme mostra a tabela 27.

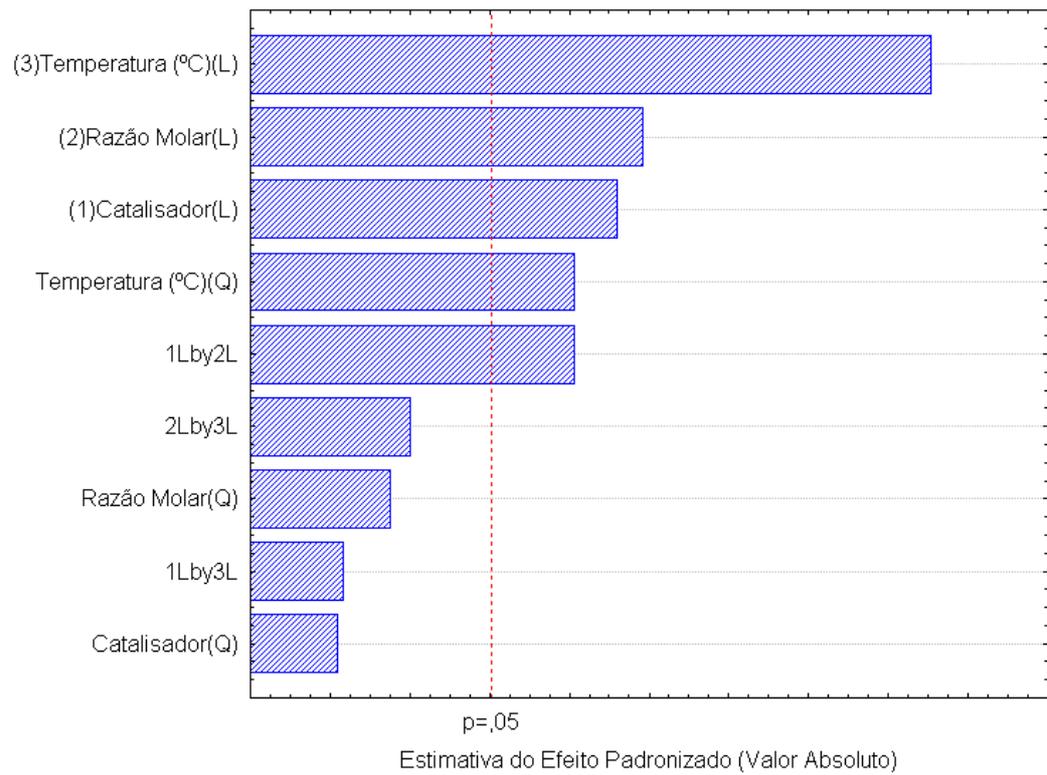


Figura 30 - Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial (2^3) que avalia os efeitos de cada variável

As superfícies de resposta e os gráficos de contornos, obtidos a partir dos resultados experimentais estão mostrados nas Figuras 31; 32 e 33.

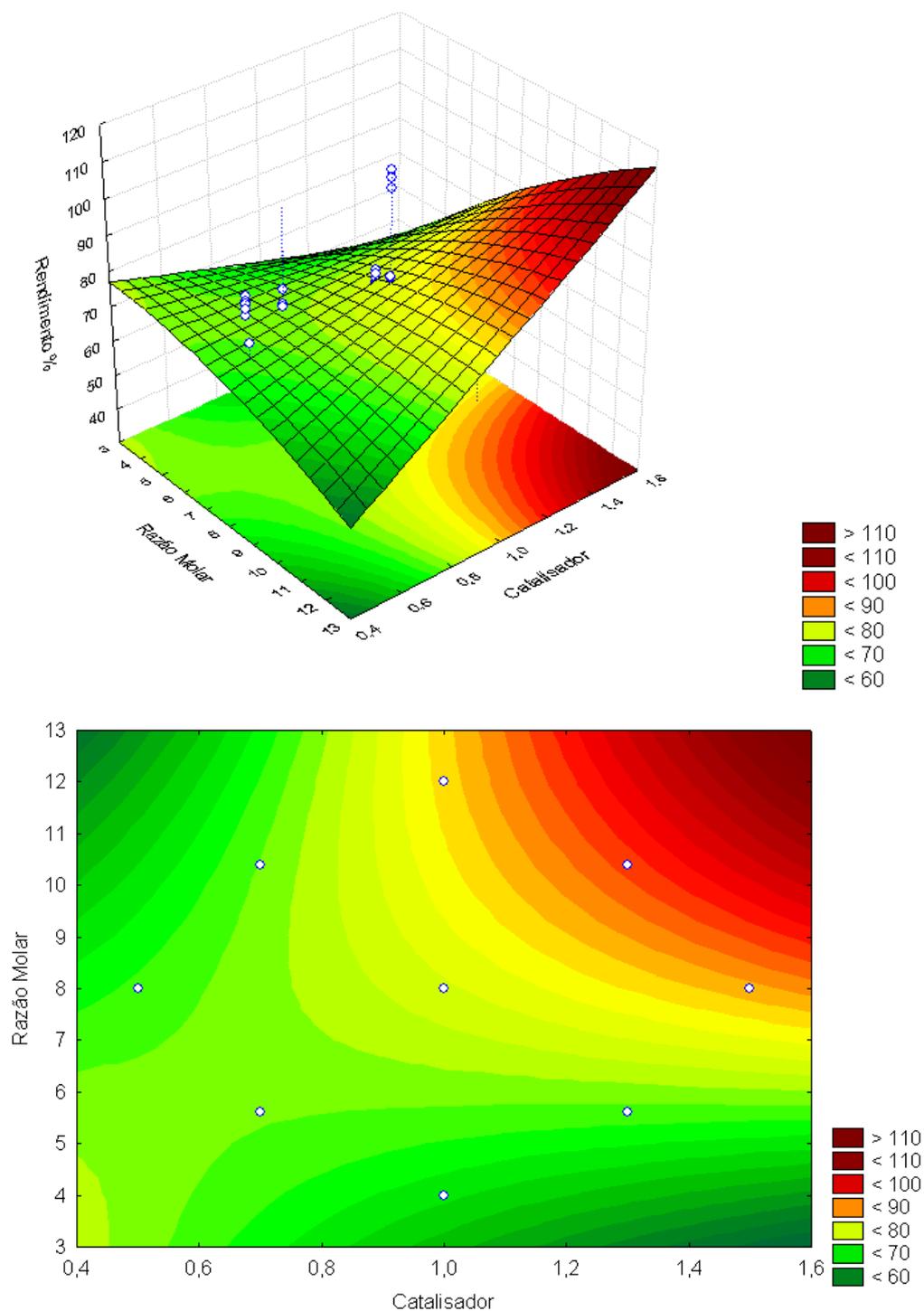


Figura 31- Gráfico de contorno para o rendimento em ésteres obtidos em função do catalisador e razão/molar etanol:óleo

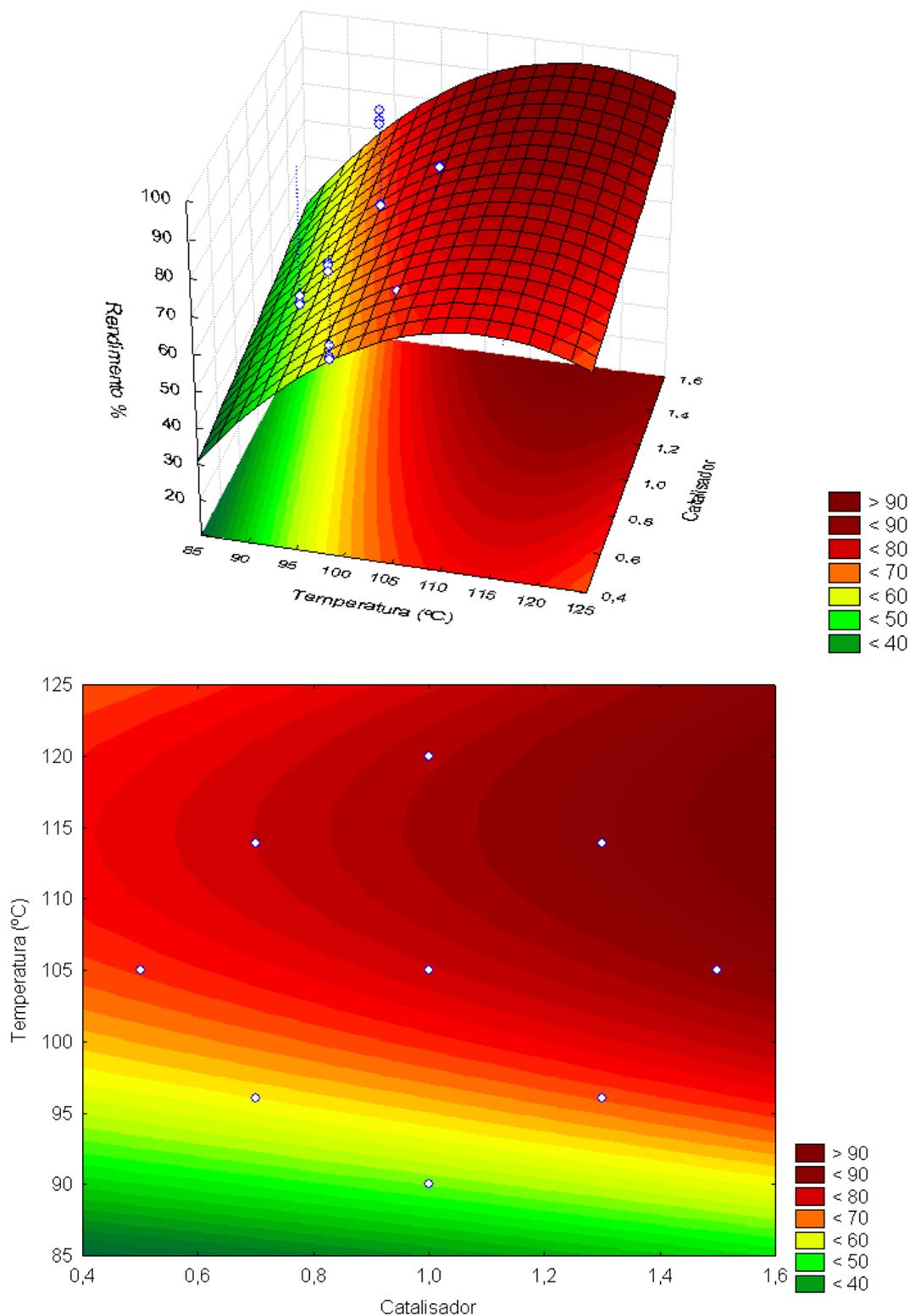


Figura 32 - Superfície de resposta para o rendimento em ésteres obtidos em função do catalisador e temperatura.

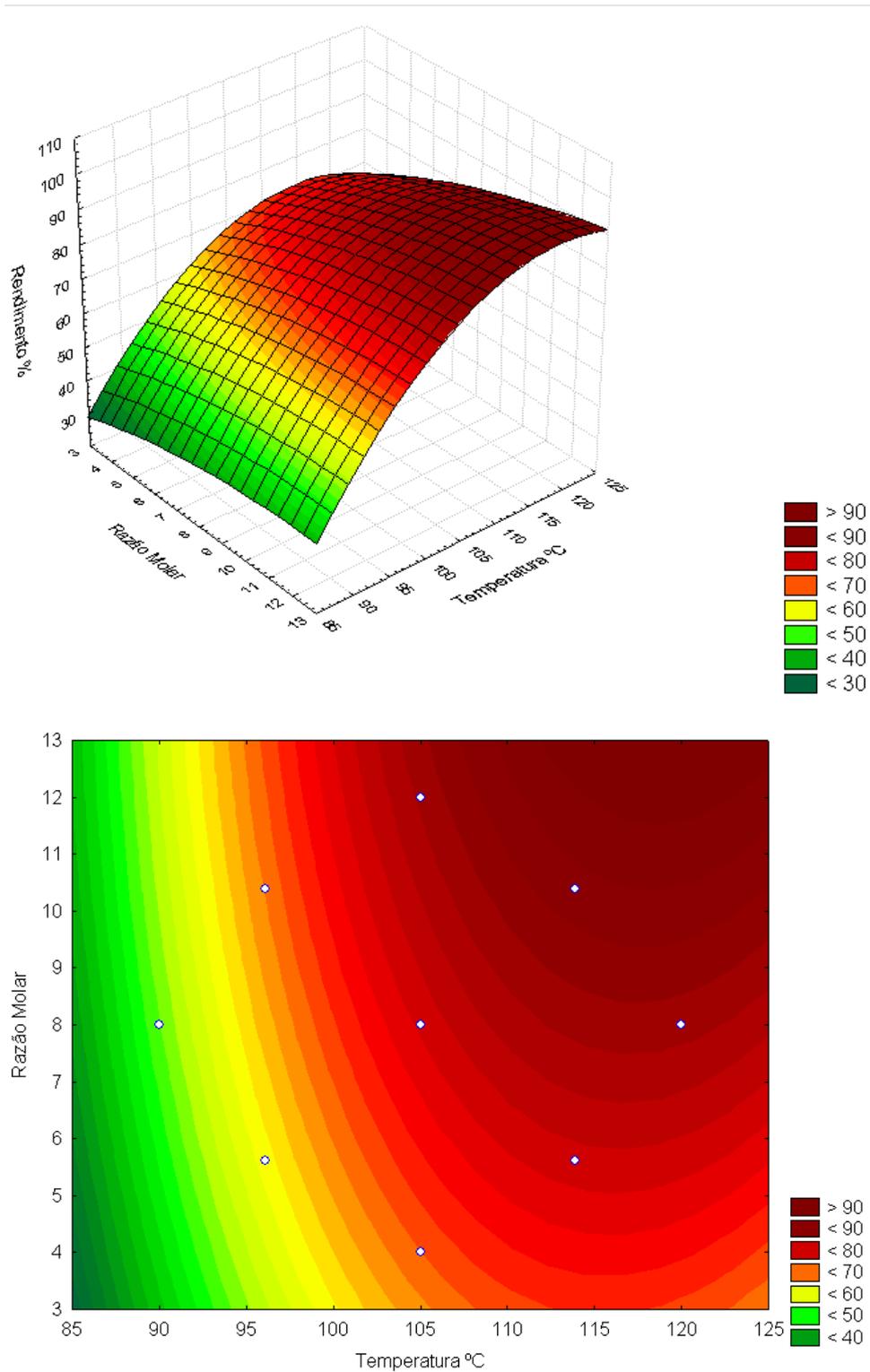


Figura 33 - Superfície de resposta para o rendimento em ésteres obtidos em função da razão molar e da temperatura.

A condição de processo de esterificação por catálise homogênea ácida via rota etílica para o óleo da polpa de macaúba resultou em maior rendimento as condições avaliadas estão descritas na tabela 25.

4.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÉSTERES DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, devem ser monitoradas possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem, garantindo que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LOBO, 2009).

As determinações das características físico-químicas de biodiesel ou ésteres etílicos/metílicos representam importantes considerações na qualidade final do produto, e devem estar de acordo com os parâmetros da ANP. Na Tabela 27 são apresentadas estas características.

Tabela 27 - Propriedades físico-químicas dos ésteres etílicos da polpa de macaúba.

Parâmetros	Unidade	Limite ANP	Ésteres Etílicos
Índice de Acidez	mgKOH/g	Max. 0,80	6,586±0,141
Massa Específica (20°C)	Kg.m ³	850,0~900,0	877,16±0,0003
Viscosidade (40°C)	mm ² s ⁻¹	3,00~6,00	3,462
Teor de Umidade (%)		-	0,493±0,084
Glicerol livre	%m/m	0,20	0,003±0,001
Teor de Ésteres (%)		96,5	93,90

O índice de acidez é um dos dados mais importantes para avaliação do estado de conservação da matéria prima. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a acidez é um forte indicio da presença de AGL (MELO, 2012). A acidez observada para o óleo da polpa de macaúba foi 6,586 mg KOH/g de óleo. Melo (2012) observou para óleo da amêndoa um índice de acidez para o biodiesel metílico de 0,33 mgKOH/g e etílico da amêndoa de 0,54 mgKOH/g. logo para o óleo da polpa, observou um valor para o biodiesel metílico 2,75 mgKOH/g e etílico 2,64 mgKOH/g estes dados foram obtidos por processos de reação de transesterificação (catalise acida em seguida catalise básica).

A Massa específica do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar

na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (LOBO, 2009). Na Tabela 27 apresenta valores estabelecidos pela ANP, em uma faixa entre 850,0 e 900,0 kg.m⁻³. Logo o valor obtido foi de 877,16 Kg.m³ para os ésteres da polpa de macaúba estão de acordos com as especificações estabelecidos pela ANP.

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LOBO, 2009). O valor da viscosidade cinemática do éster metílico da polpa de macaúba, o valor obtido foi de 3,462 mm² s⁻¹ sendo este se encontra dentro das especificações da ANP.

Para a análise do teor de umidade do éster da polpa apresentou-se baixo valor. Segundo Melo (2012) Valores elevados para os teores de umidade e produtos sedimentados presentes nos biocombustíveis podem acelerar os processos de deterioração, saturar os sistemas filtrantes e prejudicar as reações de combustão.

A presença de glicerol livre e de glicerídeos, quantificados indiretamente pelo glicerol total, no produto final pode, em níveis elevados, levar à formação de depósitos no motor (VALDEZ, 2012). Além disso, a queima de glicerol gera, dentre outros compostos tóxicos, a acroleína que é um aldeído cancerígeno causador de problemas respiratórios caso seja a pessoa exposta por um longo período, daí a necessidade de serem monitorados e controlados. Para tanto, a (ANP) limita o teor máximo de glicerol livre em 0,02%. O valor obtido para o teor de glicerol no éster metílico do óleo da polpa de macaúba foi de 0,003%.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos de extração de óleos em diferentes estágios de maturação de frutos de macaúba, concluiu-se que, mesmo em fase verde, estes frutos apresentam teores de umidade e de óleo elevados, e podem ser consumidos como alimentação humana por apresentar altos teores de AG insaturados e possuir propriedades de óleos essenciais.

A composição do óleo é alterada com a tendência de maturação. Para frutos verdes apresenta valores superiores de AG insaturados quando comparados com frutos maduros. Observou-se uma redução de 49,33% de AG monoinsaturados e para poli-insaturado 75,24% entre Junho/12 e Fevereiro/13.

Logo, para a massa específica de óleo de amêndoa, observou-se que para frutos verdes apresenta valores superiores quando comparados com frutos maduros. A 20 °C observou-se uma redução de 1,005% da massa entre Junho/12 e Fevereiro/13. Com o aumento da temperatura nos óleos, entre 20 a 50°C, para todos os meses avaliados, observou-se um decaimento na massa específica, sendo esta variação devida à energia cinética dos átomos, fazendo com que haja um aumento do volume. Para o mês de Junho houve uma variação na massa específica de 2,307%.

Os resultados obtidos indicaram elevado índice de acidez, o que diminui a qualidade do óleo e compromete o valor comercial do produto para fins alimentícios e farmacêuticos. Neste caso, ele pode ser reaproveitado como matéria prima na produção de biocombustível. Além disso, verificou-se que as propriedades físico-químicas estão compatíveis com outros óleos vegetais convencionais encontrados na literatura. A composição de AG do óleo da polpa apresentou 70% de AG insaturados, demonstrando bom potencial e fonte de ácido oleico.

Na reação de esterificação do óleo bruto da polpa de macaúba com alto índice de acidez 55,2136 mgKOH/g amostra, alcançado uma conversão em ésteres etílicos de 93,9%, sendo este parâmetro apresentou-se abaixo das especificações da ANP, assim sendo necessário realizar uma reação de transesterificação para aumentar a conversão dos ácidos graxos livres presente na amostra que não reagiram durante a reação de esterificação, apresentando um valor de 6,586 mgKOH/g amostra. Os resultados apresentados, e os fatores estudados mostra a viabilidade da produção de biodiesel, entre os fatores técnicos estão o rendimento do processo e a pureza do produto, por ser uma matéria prima de baixa

qualidade, conclui-se que o óleo bruto da polpa da Macaúba possuem características que viabiliza seu uso como matéria prima para a produção de biodiesel.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Naturais e B combustíveis. (<http://www.anp.gov.br/> acesso 03.05.2012).

A.O.A.C. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC International**. Food composition, additives, natural contaminants. 16. ed. v. 2. Gaithersburg: AOAC, 1997.

AOCS. 2004. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. Champaign, Ill.: AOCS.

Azevedo Filho, J. A.; Colombo, C. A.; Berton, L. H. C. Macaúba: palmeira nativa como opção bioenergética. *Pesquisa & Tecnologia*, vol. 9, n. 2, Jul-Dez 2012

AMARAL F. P.; BROETTO F.; BATISTELLA, C. B.; JORGE, S. M. A. Extração e caracterização qualitativa do óleo da polpa e amêndoas de frutos de macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lodd. Ex Mart] coletada na região de botucatu, SP. *Botucatu*, vol. 26, n.1, 2011, p.12-20

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. 4th ed. Champaign, USA, A.O.C.S. 1990. [A.O.C.S. Official method Cc 10a-25].

BANDEIRA, A. L. *Incentivo à pesquisa da macaúba abre novas perspectivas*. Maria da Fé. V. 32 – n. 265. nov/dez. 2011.

BELINATO, G. *Estudo da Oxidação dos Óleos de Soja e Dendê Aditivados com Antioxidantes, para Uso em Tratamentos Térmicos De Têmpera*. Dissertação Mestrado, 118 p São Carlos, 2010.

BERTON, L. H. C.; AZEVEDO FILHO, J. A. de; CARVALHO, C. R.; SIQUEIRA, W. J.; COLOMBO, C. A. **Seleção de matrizes de macaúba (*acrocomia aculeata*) para produção de biodiesel**. ANAIS. VI WORKSHOP AGROENERGIA: MATERIAS PRIMAS. 27 e 28 de Junho de 2012, Ribeirão Preto, SP.

BONDIOLI, P. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions. *Top. Catal.*, 27, 77, 2004.

BRASIL, 1985, Ministério da Indústria e do Comércio. Secretária de Tecnologia Industrial. **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais**. Brasília: STI/CIT.

BROCK, j.; NOGUEIRA, M.R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F.C.; CORAZZA, M.L.; OLIVEIRA, J.V.; **Determinação Experimental da Viscosidade e Condutividade Térmica de Óleos Vegetais**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Vol. 28, Campinas, 564-570, 2008.

BUENO, L. S. R. *Estudo Da Influência Da Composição Do Óleo Vegetal Sobre Algumas Propriedades Do Biodiesel*. Dissertação Mestrado. 103p PUCPR. Curitiba, ago. 2007

CANDEIA, R. A. *Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias*. UFP. Tese De Doutorado. João Pessoa. Fev 2008.

CAÑO ANDRADE, M.H. / ANDRADE, M.H.C.; VIEIRA, A. S.; AGUIAR, H. F.; CHAVES, J. F. N. ; NEVES, R.M.P.S. ; MIRANDA, T. L S; SALUM, A. . **Óleo do Fruto da Palmeira Macaúba Parte I: Uma Aplicação Potencial Para Indústrias de Alimentos, Fármacos e Cósmeticos**. Anais do II ENBTEQ - Encontro Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química. São Paulo: ABEQ, 2006.

CARVALHO, F. M. **Influência da temperatura do ar de secagem e da utilização do ácido etilenodiaminotetracético na qualidade do óleo e caracterização do fruto de macaúba**. UFV. *Dissertação Mestrado*. Viçosa. Minas Gerais. 2010

CASTRO, B. C. S.; **Otimização das condições da reação de transesterificação e caracterização dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe para obtenção de biodiesel.** (Dissertação de Mestrado), UERJ. Rio de Janeiro – RJ, 2009.

ÇENGEL, Y. A.; CIMBALA, J. M. **Mecânica dos fluidos, fundamentos e aplicações.** AMGH Editora Ltda. São Paulo. 2011

CICONINI, G.; FAVARO, S. P.; ROSCOE R.; MIRANDA, C. H. B.; *et al.*, **Biometry and oil contents of *Acrocomia aculeata* fruits from the Cerrados and Pantanal biomes in Mato Grosso do Sul, Brazil.** Industrial Crops and Products. Vol. 45. pg 208–214. 2013.

COIMBRA M. C. & JORGE N. **Characterization of the Pulp and Kernel Oils from *Syagrus oleracea*, *Syagrus romanzoffiana*, and *Acrocomia aculeata*.** Journal of Food Science - Vol. 76, Nr. 8, 2011.

CONSTATINO, R. **Espectroscopia de Lente Térmica: Um Novo Método Para a Avaliação da Oxidação e da Eficiência da Reação de Transesterificação Durante a Produção de Biodiesel.** Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2009. 136 p. Tese (Doutorado em física).

Dantas, M.B.; Albuquerque, A.R.; Barros, A.K.; Rodrigues Filho, M.G.; Antoniosi Filho, N.R.; Sinfrônio, F.S.M.; Rosenhaim, R.; SOLEDADE, L.E.B.; Santos, I.M.G.; Souza, A.G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. Fuel (Guildford), v. 90, p. 773-778, 2011.

Da Poian, D.; Foguel, D.; Dansa-Petretski, M.; Machado, O.T; Bioquímica I. 1.Ed. – Rio De Janeiro: Fundação Cecierj, 2008.

DIAS, F. P.; MALVEIRA, J. Q.; AQUINO, M. D.; NASCIMENTO, R. F. **Biodiesel de óleo de côco residual produzido por esterificação seguida de transesterificação.** UFC. III Congresso de Biodiesel. 2009.

Duarte, I. D; Rogério, J. B; Antoniassi, R; Bizzo, H. R; Junqueira, N, T, V. **Variação da composição de ácidos graxos dos óleos de polpa e amêndoa de macaúba.** Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Belo Horizonte – MG. Out. 2010.

El Sheltawy S.T; Refaat, A. A.;Sadek, K.U. **Improved biodiesel production using microwave irradiation.** 2nd Wseas Int. Conf. on Management, Marketing and Finances (Mmf08), Harvard, Massachusetts, USA, March 24-26, 2008.

Ehimen, E. A.; Sun, Z. F.; Carrington, C. G. **Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids.** Fuel. Vol. 89. Pg. 677–684. New Zealand. 2010.

FORTES, I. C. P., BAUGH, P. J. **Study of Analytical On-line Pyrolysis of Oils from Macauba Fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via GC/MS.** Belo Horizonte, Brazil & Salford UK. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 10, No. 6, 469-477, 1999.

Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L. J. **Am. Oil Chem. Soc.** 61, 1638.1984.

Froehner, S.; Leithold, J. **Transesterificação De Óleos Vegetais: Caracterização Por Cromatografia Em Camada Delgada E Densidade.** *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 8, 2016-2019, 2007.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social.** Cadernos de Altos Estudos – Câmara dos Deputados. Brasília. 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1. Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 245-246.

Camila Martins Garcia, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais.** UNICAMP. Dissertação de Mestrado. Campinas. 2006

- GEORGOGIANNI, K. G., KONTOMINAS, M. G., TEGOU, E., AVLONITIS, D., GERGIS, V. **Biodiesel Production: Reaction and Process Parameters of Alkali- Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oils.***Energy & Fuels*, 2007, 21, 3023-3027.
- GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. **Biodiesel Production From Degummed Soybean Oil and Glycerol Removal Using Ceramic Membrane.** *Journal of Membrane Science* 378 - 453– 461. May. 2011
- GOODRUM, J. W. *Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow.* *Biomass and bioenergy*, 22, 205-211
- GUNSTONE, F. **The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses.** Oxford, Blackwell Publishing, 2004.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel.** Ed. Edgard Blucher Ltda. (2006).
- KNOTHE, G. KRAHL, J. GERPEN, J. V. RAMOS, L. P.; *Manual de Biodiesel.* Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 2006.
- LEHNINGER, A.; NIELSON, D.L.; COX, M.M. *Bioquímica.* 3 ed. New York: Worth Publisher, 1995. 1152p.
- LIM, S., HOONG, S. S., TEONG, L. K., BHATIA, S., **Supercritical fluid reactive extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with methanol: A novel biodiesel production method.** *Bioresource Tecnologia*, 2010, Vol. 101, p.7169-7172.
- LORENZI, G. M. A. C.; Pimentel, Leonardo; Paula, S. R. ; NEGRELLE, R. R. B. ; PAES, J. M. V. . *Prospecção da cadeia produtiva dos frutos da palmeira macaúba no estado de Minas Gerais. Informe Agropecuário (Belo Horizonte)*, v. 32, p. 7-13, 2012.
- Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C. Cruz, R. S. **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos.** *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009
- Ma, F.; Hanna, M.A. *Biodiesel production: a review.* University of Nebraska, Lincoln, NE, USA. *Bioresource Technology* Feb. 1999.
- MARTINS, G. C. *Transesterificação de óleos vegetais.* Dissertação Mestrado. UNICAMP Campinas, 120 p. SP. Mar. 2006.
- MARIANO, R.G.B.; COURI, S.; FREITAS, S.P. The enzymatic technology to improved oil extraction from pequi pulp (*Caryocar brasiliense* Camb.). In: 30th **Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals**, 2008, New Orleans, LA. v. 1. p. 69-69, 2008.
- McOSKER, D. E., F. H. MATTRON, H. B. SWERINGEN & A. M. KLIGMAN. **The influence of partially hydrogenated dietary fats on serum cholesterol levels.** *J. Am. Med. Assoc.*, 180: 380-385. 1962.
- MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. **Technical Aspects of Biodiesel Production by transesterification , A Review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* Vol. 10. Pg 248-268. 2010.
- MELO, P. G. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BODIESEIS OBTIDOS A PARTIR DA OLEAGINOSA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*).** DISSERTAÇÃO DE MESTRADO UFU. Uberlandia – MG. 2012
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 49. DEZ 2006.**
- MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.* São Paulo: Livraria Varella, 1998. 151 p.

- MOURA, K. R. M.; *Otimização do processo de Produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicado um deliamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica*. Tese doutorado. UFPB/CCEN João Pessoa, Fev. 2008. 126p.
- NETO, F. F. G. *Classificação de Óleos Vegetais Utilizando Voltametria de Onda Quadrada e Métodos Quimiométricos*. Dissertação De Mestrado. João Pessoa. 117p. Fev. 2008
- NOUREDDINI, H. System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees Fahrenheit. USPTO Patent nº 6.174.501. p. 4-14, 2001.
- NUCCI, S. M. ; AZEVEDO-FILHO, J. A. ; COLOMBO, C. A. ; PRIOLLI, R. H. G. ; COELHO, R. M. ; MATA, T. L. ; ZUCCHI, M. I. . Development and characterization of microsatellites markers from the macaw. *Molecular Ecology Resources (Online)* v. 8, p. 224-226, 2008.
- ORDOÑEZ PEREDA, J. A.; RODRIGUEZ, M. I. C.; ALVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F. *Tecnologia de alimentos –Alimentos de origem animal*, Porto Alegre: Artmed, 2v., v. 2, 2005, 279p.
- PARENTE, E. J. de S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: Tecbio, 68p. 2003
- PIRES, T. P.; SOUZA, E. S.; KUKI, K. N.; MOTOIKE, S. Y. **Ecophysiological traits of the macaw palm: A contribution towards the domestication of a novel oil crop**. *Industrial Crops and Products* 44 (2013) 200–210
- PRUSTY, B. A. K.; CHANDRA, R.; AZEEZ, P. A. *Biodiesel: Freedom from Dependence on Fossil Fuels?* Environmental Impact Assessment Division, Anaikatty (PO), Coimbatore. India, 2008.
- Ramos, L. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. *Rev. Virtual Quím*, 2011, 3 (5), 385-405. Data de publicação na Web: 22 de outubro de 2011.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. 4 ed. New York, USA: McGraw-Hill, 1988.
- RETTORE, R.P.; MARTINS, H. (1983) **“Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais”**, *Projeto da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC*, Belo Horizonte, vol.1.
- REZENDE, R. J. *Desacidificação de Óleo de Macaúba por Extração Líquido-Líquido, Para Produção De Biodiesel*. Itapetinga-BA; UESB-2009. 61p. (Dissertação, Mestrado).
- RINALDI, R.; GARCIA, C. MARCINIUK, L. L. ROSSI, A. V. SCHUCHARDT U. *Síntese De Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada De Experimento Para Laboratório de Química Geral*. *Quím. Nova*, Vol. 30, N. 5, 1374-1380, 2007
- RODRIGUES, H. de S. *Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reação de transesterificação, a partir do óleo da palmeira macaúba latino americana macaúba, acrocomia aculeata*. Tese de Doutorado. USP. Ribeirão Preto. 2007.
- ROSENHAIM, R. *Avaliação das Propriedades Fluido-dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) de Biodiesel Etílico Derivado de óleo de fritura Usado*. Tese Doutorado. UFPB/CCEN. 127p. João Pessoa. 2009.
- SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERJEE, S.; AIKAT, K. *Bioethanol production from agricultural wastes: An overview*. West Bengal, Índia. 2011.
- SANTOS, W. L. P.; MOL, G. de S. *et all. Química e Sociedade*. 1º ed. Nova geração. P. 407. 2008.
- SILVA FILHO, J. B. **Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (ogr) em reator químico de baixo custo**. Dissertação de mestrado. UTFPR. MANAUS FEV. 2010.

SILVA, G. C. R.; ANDRADE, M. H. C. **Development and simulation of a new oil extraction process from fruit of macauba palm tree.** Journal of Food Process Engineering 36 (2013) 134–145 – 2011.

SILVA, I. C. C.; *Uso de processos combinados para aumento do rendimento da extração e da qualidade do óleo de macaúba.* Dissertação Mestrado. UFRJ. Rio de Janeiro 2009.

Stoffel, W.; Chu, F.; Ahrens, E.H. Jr. **Anal. Chem.** 31, 307. 1959.

Valdez, H. C. Amado, R. S.; Souza, F. C.; D'Elia, E.; Vieira E. **Determinação de Glicerol Livre e Total em Amostras de Biodiesel por Método Enzimático com Detecção Colorimétrica.** *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 3, 601-607, 2012.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTINE, M.; ARACIL, J. *Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production.* Complutense University. Madrid, Spain. July. 1997.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. *Ácidos Graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação.* Ed. Varela, São Paulo, 120p. 2006.

SILVA FILHO, J. B. **Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (ogr) em reator químico de baixo custo.** Dissertação de mestrado. UTFPR. MANAUS FEV. 2010.

TACO. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos.** Campinas: Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação – UNICAMP, Versão 2 – 2º Edição, 2006, 113p.

ZAMBIAZI, R.C.; PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIAZI, M.W.; MENDONÇA, C. B. **Fatty Acid Composition Of Vegetable Oils And Fats.** B.CEPPA, Curitiba, v. 25, n. 1, p. 111-120, jan./jun. 2007

SZPIZ, R.R., LAGO, R.C.A., JABLONKA, F.H.; PEREIRA, D.A. 1989. **Óleos de macaúba: uma alternativa para a oleoquímica.** Comunicado Técnico, Embrapa CTAA, v. 14, pg. 1-10.

YILMAZ N. **Temperature-dependent viscosity correlations of vegetable oils and biofuel-diesel mixtures.** USA - Biomass and Bioenergy 35 – 2011 – 2936 e 2938.