



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA**

ROGÉRIO DA CUNHA BRITO

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS UTILIZANDO REJEITO DA
NEUTRALIZAÇÃO DO PROCESSO DO REFINO DOS ÓLEOS DE
BURITI, MARACUJÁ E CASTANHA-DO-PARÁ**

**BELÉM – PA
2015**

ROGÉRIO DA CUNHA BRITO

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS UTILIZANDO REJEITO DA
NEUTRALIZAÇÃO DO PROCESSO DO REFINO DOS ÓLEOS DE
BURITI, MARACUJÁ E CASTANHA-DO-PARÁ**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal do Pará como requisito para obtenção do grau de Mestre em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Luís Adriano Santos do Nascimento.

Belém – PA
2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Brito, Rogério da Cunha, 1981-

Produção de ésteres etílico utilizando rejeito da neutralização do processo do refino dos óleos de buriti, maracujá, castanha-do-pará / Rogério da Cunha Brito. - 2015.

Orientador: Luis Adriano Santos do Nascimento.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Biológicas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Belém, 2015.

1. Produção de biodiesel - Pesquisa. 2. Óleo de buriti. 3. Óleo de maracujá. 4. Óleo de castanha-do pará. I. Título.

CDD 22. ed. 660.284248

ROGÉRIO DA CUNHA BRITO

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS UTILIZANDO REJEITO DA
NEUTRALIZAÇÃO DO PROCESSO DO REFINO DOS ÓLEOS DE
BURITI, MARACUJÁ E CASTANHA-DO-PARÁ**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal do Pará como requisito para obtenção do grau de Mestre em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Luís Adriano Santos do Nascimento.

Data da apresentação: 27/ 11 /2015.

Conceito: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. Luís Adriano Santos do Nascimento
(PPGBIOTEC/ICB/UFPA – Orientador)

Prof. Dra. Luciana Pereira Xavier.
(PPGBIOTEC/ICB/ UFPA– Membro)

Prof. Dra. Simone de Aviz Cardoso
(PPGBIOTEC/ICB/UFPA – Membro)

Prof. Dra. Luíza Helena de Oliveira Pires
(Escola de Aplicação/UFPA – Membro)

AGRADECIMENTOS

A Deus onipresente e onisciente, criador de todas as formas de existência, pela saúde, sabedoria e pelo ar que mantém viva as espécies na terra;

Aos meus Pais, João Matos e Geraldina Brito (*in memoriam*), pela educação, respeito e princípios éticos a mim repassados;

Aos meus irmãos Rosilene, João, Marilene, Edson e Rosimeire que apesar dos problemas familiares e toda dificuldade nunca deixaram de acreditar na realização desse sonho;

À minha esposa Nelma Brito e filho Gustavo por compreenderem minhas ausências durante o desenvolvimento deste trabalho;

Ao meu orientador Prof. Dr Luis Adriano, pela dedicação e confiança em mim depositada ao assinar este trabalho;

A empresa especializada em refino de óleos vegetais Beraca Sabará pela parceria e doação da matéria-prima;

Ao Laboratório de Catálise e Oleoquímica – LCO e Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis – LaPAC pelo espaço cedido e equipamentos disponibilizados para esta pesquisa;

A equipe técnica e aos alunos de graduação e pós-graduação de química e biotecnologia que fazem parte do LaPAC e LCO pelo ensinamento e experiências compartilhadas;

Ao meu amigo da Pós-graduação Víctor Hugo que, diante de minhas dificuldades sempre me apoiou para que não desistisse dessa longa e difícil caminhada e pela sua colaboração para realização deste trabalho;

A todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para a realização e desenvolvimento desta dissertação.

RESUMO

O presente estudo trata da obtenção de ésteres etílicos partindo de três borras de neutralização geradas a partir do processo de refino dos óleos de buriti, maracujá e castanha-do-pará. No primeiro momento foi realizada a acidificação da borra, para obtenção de um concentrado de ácidos graxos, utilizou-se como reagente o ácido sulfúrico deixando reagir por 50 min à temperatura em torno de 85°C. Após esta etapa houve formação de três fases: componente óleo, emulsão oleosa e fase água ácida, sendo a fase sobrenadante (componente óleo) de interesse pela presença de possíveis ácidos graxos. Foi realizada a caracterização por cromatografia gasosa das três amostras de borras, visando quantificar os ácidos graxos presentes nas mesmas, determinaram-se as massas molares e também o índice de acidez. Os componentes óleos resultantes da reação de acidificação foram caracterizados pelo índice de saponificação, índice de acidez e pelos índices de conversões que apresentaram os seguintes valores: 96,5% para o buriti, 94,2% para o maracujá e 90,4%, para a castanha-do-pará. Os produtos da acidificação (componente óleo) de buriti, maracujá e castanha-do-pará, foram submetidos à reação de esterificação, na qual, utilizou-se o etanol como reagente na razão molar 1:30 (óleo:etanol) e 5% de catalisador (em relação à massa do componente óleo). A reação ocorreu durante 60min a uma temperatura de aproximadamente de 90°C. Os mesmos parâmetros foram aplicados para as três reações. A caracterização dos ésteres etílicos foi determinada por alguns parâmetros de qualidade exigidos pela ANP, como: índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática a 40°C e também o teor de ésteres etílicos presente nas amostras. Os índices de conversões dos componentes óleos para ésteres etílicos apresentaram os seguintes percentuais: 93,42% (buriti), 91,71% (maracujá) e 89,38% (castanha-do-pará). Apesar da maior conversão em ésteres etílicos ter sido observado para o buriti, as amostras de maracujá e da castanha-do-pará, também apresentaram resultados satisfatórios, pois esses valores revelaram que as amostras possuem alto potencial de reaproveitamento servindo como matéria-prima para produção de biodiesel.

Palavras-chave: Borra de neutralização, Buriti, Maracujá, Castanha-do-Pará, Biodiesel.

ABSTRACT

This study deals with ethyl esters obtainment by using three neutralization soapstock generated from the refining process of Buriti oil, Passion fruit and Brazilian nut (Pará nut). At first, acidification of blots was performed to obtain fatty acids concentration, in order to do so it was used a reagent sulfuric acid leaving to react for 50 min at a temperature of around 85 ° C. Moreover, there was formation of three phases: oil component, fat emulsion and phase acidic water, the supernatant phase (oil component) of interest in the possible presence of fatty acids. Characterization by gas chromatography lees of three samples was performed to quantify the fatty acids present therein, the molar masses were determined and also the acid value. The oil components resulting from the acidification reaction were characterized by a saponification number, acid number and the conversion ratios which have the following values: for burity 96.5%, 94.2% for passion fruit and 90.4% and for Brazilian nut. The acidification of the product (oil component) of burity, passion fruit and Brazilian nut were subjected to esterification reaction, in which ethanol was used as a reactant molar ratio 1:30 (oil: ethanol) and 5% catalyst (in relation to the mass of the oil component). The reaction occurred for 60 minutes at a temperature of about 90 ° C. The same parameters were applied for the three reactions. The characterization of ethyl esters was determined by some quality parameters required by ANP, as acidity index, bulk density, kinematic viscosity at 40 ° C and also the content of ethyl esters present in the sample. The rates of conversion of oil components to ethyl esters showed the following percentage: 93.42% (buriti), 91.71% (passion fruit) and 89.38% (Brazilian nut). Despite the higher conversion into ethyl esters have been observed for the Buriti, samples of passion fruit and Brazilian nutt, also had satisfactory results, as those values revealed that the samples have high potential for reuse serving as raw material for production biodiesel.

Key words: Neutralization soapstock, Buriti, Passion Fruit, Brazilian nut, Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i>).....	14
Figura 2: Maracujá-amarelo (<i>Passiflora edulis</i>)	15
Figura 3: Castanha-do-Pará (<i>Bertholletia excelsa</i>)	16
Figura 4: Fluxograma do refino do óleo.....	17
Figura 5: Exemplos de diferentes estruturas de ácidos Graxos.....	20
Figura 6: Reação geral de transesterificação.....	23
Figura 7: Reação geral de esterificação	24
Figura 8: Sistema de refluxo vertical simples	30
Figura 9: Fluxograma da reação de acidificação.....	31
Figura 10: Fluxograma da reação de saponificação.....	31
Figura 11: Fluxograma da reação de esterificação.....	33
Figura 12: Viscosímetro schott CT 52.....	36
Figura 13: As três fases de formação após acidulação.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação da mistura binária do biodiesel ao diesel.....	22
Tabela 2: Vantagens e desvantagens (metanol “versus” etanol).....	24
Tabela 3: Condições operacionais do cromatógrafo.....	28
Tabela 4: Composição Química das Borrás.....	37
Tabela 5: Massa Molar total das borras de neutralização.....	38
Tabela 6: Índice de acidez e índices de conversão dos componentes óleos.....	39
Tabela 7: Valores do índice de Saponificação do componente óleo.....	39
Tabela 8: Valores do índice de acidez dos ésteres etílicos e dos índices de conversão.....	40
Tabela 9: Valores da massa específica no éster etílico.....	41
Tabela 10: Valores da viscosidade cinemática à 40°C nos ésteres etílicos.....	41
Tabela 11: Valores para teor do éster nas amostras.....	42

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AG – Ácidos Graxos

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS – American Oil Chemists' Society

BF₃ – Trifluoreto de boro

CGL – Cromatografia Gás-Líquida

d – Massa específica

IAE – Índice de acidez dos ésteres

IAO – Índice de acidez do óleo

IAB – índice de acidez da borra

IC – Índice de conversão dos ésteres etílicos

IS – Índice de saponificação

f – Fator de correção

m – massa

MM – Massa molar

MMB – Massa molar da borra

N – Normalidade

t – Tempo

V – volume

v – Viscosidade cinemática

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	14
2.1. BURITI (<i>Mauritia flexuosa</i>)	14
2.2. MARACUJÁ (<i>Passiflora edulis</i>)	14
2.3. CASTANHA-DO-PARÁ (<i>Bertholletia excelsa</i>).....	15
2.4. REFINO DO ÓLEO.....	16
2.5. BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO	19
2.6. ÁCIDOS GRAXOS.....	19
2.7. APLICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS.....	20
2.8. BIODIESEL.....	21
2.9. REAÇÕES UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	23
2.9.1. Reação de Transesterificação	23
2.9.2. Reação de Esterificação	24
2.10. PROCESSO DE ACIDIFICAÇÃO DAS BORRAS.....	25
3. OBJETIVOS	26
3.1. OBJETIVO GERAL.....	26
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	27
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS BORRAS.....	27
4.2.1. Composição Química das Borrás.....	27
4.2.2. Solução para Cromatografia Gasosa (Padrão Interno)	28
4.2.3. Índice de Acidez das Borrás.....	28
4.3. REAÇÃO DE ACIDIFICAÇÃO DAS BORRAS.....	29
4.4. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO.....	31
4.5. ÍNDICE DE CONVERSÃO DO COMPONENTE ÓLEO.....	32
4.6. ESTERIFICAÇÃO DO COMPONENTE ÓLEO.....	33
4.7. CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS.....	34
4.7.1. Índice de Acidez e Índice de Conversão.....	34
4.7.2. Massa Específica.....	34

4.7.3. Viscosidade Cinemática a 40°C.....	35
4.7.4. Teor de Ésteres Etílico.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS BORRAS.....	37
5.2. PROCESSO DE ACIDIFICAÇÃO DA BORRA.....	38
5.3. ÍNDICE DE ACIDEZ DAS BORRAS.....	38
5.4. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO.....	39
5.5. ESTERIFICAÇÃO DO COMPONENTE ÓLEO.....	40
5.6. MASSA ESPECÍFICA.....	40
5.7. VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C.....	41
5.8. TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS.....	42
6. CONCLUSÃO	43
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	44
8. REFERÊNCIAS.....	45

1 INTRODUÇÃO

O buriti, o maracujá e a castanha-do-pará são espécies de oleaginosas de origem amazônica que vêm despertando interesse das refinarias de óleos vegetais pela composição química e farmacológica apresentada pelos óleos brutos extraído de suas respectivas polpas.

No entanto, durante o processo de refino dos óleos brutos, especificamente na etapa de neutralização, há formação de um subproduto conhecido com borra de neutralização ou rejeito. Logo, a elevada produção de óleos refinados gera um volume significativo de rejeito considerado preocupante para as refinarias que não buscam recuperá-la, mas esse rejeito pode se tornar valioso quando recuperado de forma eficiente.

Os óleos vegetais, na forma bruta, já haviam sido testados como biocombustível no final século XIX, mas devido à sua alta viscosidade sérios problemas aconteceram, como por exemplo: (a) ocorrência de grandes depósitos de carbono; (b) diluição parcial do combustível no lubrificante; (c) obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; (d) comprometimento da durabilidade do motor e aumento em seus custos de manutenção; e (e) produção de acroleína durante a combustão, substância altamente cancerígena formada pela decomposição térmica do glicerol (RAMOS et al., 2003).

Devido a esses problemas, a partir de então, a produção de biodiesel se deu através dos óleos refinados ou semi-refinados, tornando o preço do produto elevado, dificultando a competição justa com o diesel derivado do petróleo. Com isso a constante procura por matéria-prima de menor valor agregado para obter energia renovável, limpa e menos poluentes ao meio ambiente se tornou um fator primordial no campo da catálise e oleoquímica.

O rejeito vegetal produzido na etapa de neutralização durante o processo de refino dos óleos brutos, é exemplo de matéria-prima, que está sendo investigando experimentalmente para fins de obtenção de ésteres etílicos, sendo o objeto de estudo da presente pesquisa.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 BURITI (*Mauritia flexuosa*)

A palmeira de buriti, também conhecida como buriti-do-brejo, carandá-guaçu, carandaí-guaçu, coqueiro-buriti, itá, buritizeiro, palmeira-dos-brejos, meriti, miriti, muriti, muritim, é uma espécie de palmeira, pertencente à família *Arecaceae* de origem Amazônica, podendo alcançar 20 a 35m de altura, predominantemente encontrado na região Norte. Também pode ser encontrada em menor frequência nos Estados de Maranhão, Piauí, Bahia, Ceará, Distrito Federal, Minas Gerais e Mato Grosso (BARROS et al., 2011).



Figura 1: Buriti (*Mauritia flexuosa*). Fonte: Autor.

De cor castanho-avermelhado, o fruto de buriti (Figura 1), é constituído por: caroço (40%), casca da polpa (30%), envoltório celulósico (20%) e polpa (10%), em menor proporção (MANHÃES, 2007). Sua polpa de cor amarela cobre é comestível, muito utilizada na culinária para produção de doces, vinho, melado, mingau e bolo. A palha da folha do buritizeiro é utilizada como coberturas habitacionais, além da confecção de brinquedos de miriti.

2.2. MARACUJÁ (*Passiflora edulis*)

O fruto maracujá, como é conhecido no Brasil, pertence à família *Passifloraceae*. Originário da América tropical possui mais de 500 espécies em todo o

mundo. As mais cultivadas são: o maracujá-amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*), maracujá-roxo (*Passiflora edulis Sims*) e o maracujá-doce (*Passiflora alata*), com destaque para a espécie *P. edulis flavicarpa* (Figura 2). O óleo de maracujá é uma matéria-prima de alta qualidade para indústria cosmética. Muito utilizado na formulação de uma variedade de cremes, loções, óleos e shampoos (SANDMANN, et al. 2015).



Figura 2: Maracujá-amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*). Fonte: Autor

Sua utilização nas indústrias para produção de sucos e polpas gera milhares de toneladas de sementes como subprodutos agrícolas (MALACRIDA et al., 2012), que normalmente são descartadas. As sementes representam cerca de 6 a 12% do peso do fruto e podem ser boas fontes de óleo, carboidratos, proteínas e minerais (FERRARI et al., 2005). É uma excelente matéria-prima para produção de óleos que interessam à agroindústria de alimentos e de cosméticos (WOEHL, 2012).

As sementes constituem 11% do peso do fruto e contém cerca de 23% de óleo com características químicas e físicas semelhantes às do óleo de gergelim, soja e outros vegetais (PRASAD, et al., 1998). Os ácidos graxos predominantes no óleo de maracujá são: linoleico, o oleico e o palmítico.

2.3. CASTANHA-DO-PARÁ (*Bertholletia excelsa*)

Apesar de ainda ser conhecida, popularmente, como castanha-do-pará (Figura 3), a partir do decreto lei nº 51.209, de 18 de setembro de 1961, passou a ser denominada,

para efeito de comércio exterior, como Castanha-do-Brasil (SANTOS, 2012).

O fruto é proveniente da castanheira uma árvore de grande porte pertencente à família *Lecythidaceae*. Chegando a alcançar aproximadamente 50 metros de altura e mais de 2 metros de base. O fruto da castanheira chamado de ouriço abriga em seu inteiro em média 12 a 24 amêndoas, também conhecido com castanhas (MÜLLER, et al., 1995).



Figura 3: Castanha-do-Pará (*Bertholletia excelsa*). Fonte: Autor

As amêndoas (castanhas) descascadas possuem cerca de 70 % de óleo. Na prensagem mecânica (sem a utilização de solventes) é possível retirar 40 % desse óleo, ou seja, cada castanheira pode produzir até 50 litros de óleo (MORAIS, 2009).

A composição nutricional da castanha-do-pará verifica-se seu alto teor lipídico (60-70 %), proteico (15-20 %) e elevado teor de metionina (aminoácido essencial deficiente em muitas proteínas de origem vegetal, especialmente nas leguminosas); além de possuir em sua composição elementos reconhecidos por sua atuação como antioxidante (SANTOS, et al., 2012).

2.4. REFINO DOS ÓLEOS VEGETAIS

A industrialização de oleaginosas constitui em uma das mais importantes atividades do agronegócio Brasileiro pela utilização dos seus produtos na formulação de alimentos, de cosméticos e de fármacos. O uso de óleos vegetais para fins energéticos tem ampliado o interesse do governo, de empresas privadas e das instituições de pesquisa tanto

no aperfeiçoamento dos processos de extração de óleos quanto na busca de fontes alternativas de menor valor agregado (LAGO, 2006).

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias entre 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturações. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (NETO, 1993).

O processo de refino ao qual é submetido um óleo bruto é decisivo na qualidade, na funcionalidade e no custo do produto final. Logo, é necessário que os óleos vegetais ou as gorduras animais devem passar por esse processo, a fim de remover impurezas, ácidos graxos livres (RODRIGUES, et al. 2004). O refino de óleos vegetais brutos envolve, de maneira geral, as seguintes etapas: degomagem, neutralização, clarificação e desodorização (Figura 4).

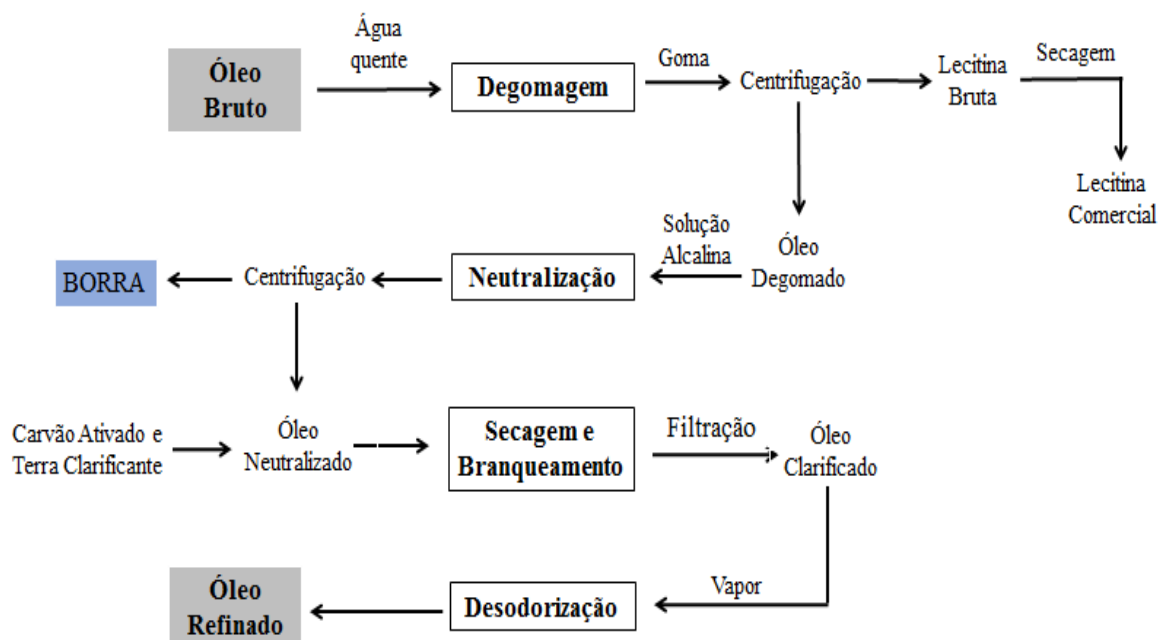


Figura 4: Fluxograma do refino do óleo vegetal.

A primeira etapa do processo de refino de óleos vegetais, a degomagem, visa à remoção de fosfolipídios pela adição de agentes hidratantes (água/ácido) permitindo a precipitação e remoção de lecitinas em centrífugas separadoras. Essa etapa, realizada na

unidade de esmagamento, tem por finalidade a operacionalização de estocagem e transporte do óleo bruto às unidades fabris de refino que normalmente são distantes das unidades de esmagamento. A ausência dessa etapa para óleos com altos teores de fosfolipídios inviabilizaria o transporte pelo fato de ocasionarem entupimentos em tanques e ductos (ERICKSON, 1995a).

A neutralização, segunda etapa, tem como finalidade a eliminação de ácidos graxos livres e outros componentes (proteínas, ácidos oxidados, produtos de decomposição de glicerídeos), através da adição de solução aquosa de álcalis (NaOH ou Na₂CO₃). A utilização deste último reduz consideravelmente a saponificação do óleo neutro, porém elimina os fosfatídeos, pigmentos e outras impurezas. Como as soluções aquosas, tanto de hidróxido de sódio como de sabão, são insolúveis em óleo, esta etapa (neutralização) se desenvolverá entre as duas fases: a oleosa e a aquosa (ROHR, 1978).

Para uma boa neutralização, o contato perfeito entre as moléculas dos ácidos graxos livres dissolvidos no óleo e a solução aquosa alcalina deverá ser estabelecido. Obviamente, quanto melhor for o contato, menor será o tempo necessário para a obtenção de um óleo neutro (FRÉ, 2009).

A terceira etapa, clarificação ou branqueamento de óleos vegetais, consiste na adição de terras clarificantes ou carvão ativado ao óleo neutralizado. Resumidamente, as funções do branqueamento envolvem a remoção ou redução dos níveis dos pigmentos (coloração), de sabões, dos produtos de oxidação, de traços de metais e dos fosfolipídios. A ação da terra clarificante torna-se mais eficiente em meio anidro. Portanto, a primeira etapa do branqueamento é a secagem do óleo, já que o óleo proveniente da etapa de neutralização e lavagem contém sempre umidade (ERICKSON, 1995c).

A etapa final do processamento de refino dos óleos vegetais, chamada de desodorização, visa à remoção de compostos com sabor e odor indesejáveis, redução do conteúdo de ácidos graxos livres, pigmentos termossensíveis, como por exemplos os carotenoides e destruição de peróxidos que comprometem a estabilidade do óleo. É um processo que consiste na destilação por arraste de vapor, realizado em altas temperaturas e alto vácuo (BELITZ e GROSCH, 1997).

2.5. BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO

As borras, utilizadas para obtenção de ácidos graxos, são subprodutos da etapa de neutralização do processo de refino do óleo vegetal bruto. Possuem alto conteúdo de ácidos graxos saponificados, reduzido valor econômico e encontram-se disponíveis para indústrias de produção de biodiesel, pois são excelentes matérias-primas para obtenção de concentrado de ácidos graxos (FRÉ, 2009).

Ela é composta por água, sal de sódio de ácidos graxos, triglicerídeos, fosfolípidios, matéria saponificável e produtos de degradação (FRÉ, 2009). Sua qualidade e composição dependem da composição da semente, do processo e das condições do refino tais como: equipamento, concentração, tipo de agente neutralizante e condição de operação (WOERFEL, 1995).

A borra de neutralização é um material complexo e heterogêneo podendo ser de difícil manuseio e análise. Em temperatura ambiente apresenta uma consistência firme ou pastosa. Pode ser utilizada na fabricação de sabão em pó ou em barra, produção de ração para alimentação de frango, além de servir como matéria prima para a produção de biocombustível (ALVES, 2010).

2.6. ÁCIDOS GRAXOS

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares, que diferem pelo número de carbonos que constitui sua cadeia e também pela presença e posição das insaturações. As propriedades químicas, físicas e nutricionais dos óleos e gorduras dependem, fundamentalmente, da natureza, do número de átomos de carbono e da posição dos grupos acila presentes nas moléculas dos triacilgliceróis (FRÉ, 2009). A Figura 5 exemplifica diferentes estruturas de alguns ácidos graxos conhecidos.

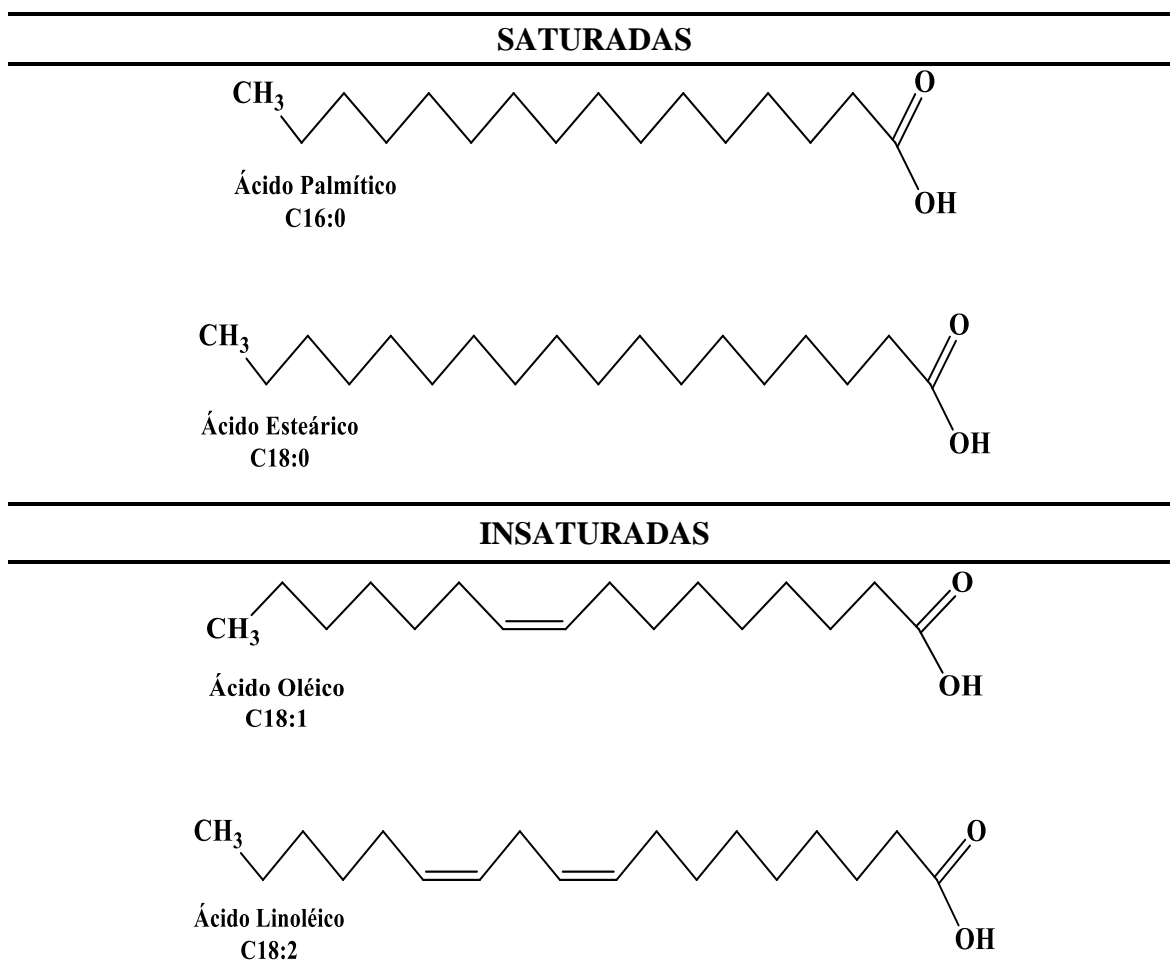


Figura 5: Exemplos de diferentes estruturas dos ácidos graxos. Onde Cx:y (x – indica o número total de átomo de carbono e y – número total de insaturações presentes na molécula de AG).

As insaturações, de ocorrência natural, existentes nos ácidos graxos estão na configuração *cis*, predominantemente. Isômeros *cis-trans* possuem diferentes propriedades físicas, pontos de fusão e ebulição e podem apresentar diferentes reatividades. Os teores de ácidos graxos *trans* aparecem em pequenas quantidades nos ácidos graxos dos óleos e gorduras vegetais, em teores relativamente maiores em óleos e gorduras de origem animal e em grandes quantidades em gorduras modificadas pelo processo de hidrogenação (FRÉ, 2009).

2.7. APLICAÇÕES DOS ÁCIDOS GRAXOS

Os ácidos graxos possuem várias aplicações industriais dentre elas destacam-se três fundamentais: A primeira consiste como complemento nutricional nas rações para

engordar frango de corte, pois o milho e o farelo não permitem alcançar níveis energéticos recomendados. A composição e a quantidade destas gorduras usadas em rações para aves podem variar grandemente (FRÉ, 2009).

A segunda aplicação é como coletor de apatita, nome comercial do pentóxido de fósforo (P_2O_5) ou fosfato tricálcio (Ca_3PO_4). Devido à presença do componente fósforo, sua principal aplicação está relacionada para produção de ácido fosfórico visando à produção de fertilizante que consome 90% da sua produção mundial, os outros 10% restantes são das outras aplicações (ALVES, 2010).

Por último, são utilizados como matéria-prima para produção de biodiesel, podendo ser uma estratégia para obter ésteres etílicos de baixo custo, haja vista que um dos obstáculos na comercialização do biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais comestíveis, de alta qualidade exige um alto custo de produção. Neste contexto, a borra de neutralização, vem sendo aplicada como matéria-prima para obtenção de éteres etílicos, pois possui um custo substancialmente menor que o óleo refinado (HAAS, 2006).

Normalmente, para obtenção do biodiesel, utiliza-se óleo vegetal com baixo teor de acidez, metanol (como reagente) e reação de transesterificação utilizando catálise alcalina. Quando essa reação utiliza matéria-prima como: borra de neutralização, óleo de fritura (reutilizado) e sebo bovino, é mais difícil se comparada com as reações que utilizam óleos vegetais (HAAS, 2005). Pois, são matérias-primas residuais, com elevado teor de matéria de degradação.

2.8 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível biodegradável, composto por uma mistura de ésteres alquílicos de cadeia longa conforme especificação da Resolução ANP nº 7 de 09 de março de 2008 (BRASIL, 2008), produzido a partir de matéria orgânica através da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com alcoóis de cadeia curta.

As vantagens de sua utilização estão na ausência de enxofre e aromáticos, elevado número de cetano, é biodegradável, elevada viscosidade, maior ponto de fulgor em relação ao diesel, baixa liberação de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e gases poluentes que estão diretamente relacionados com o aumento do efeito estufa (GERPEN, 2005).

O biodiesel é um biocombustível cuja matéria-prima pode ser tanto do óleo vegetal (soja, amendoim, mamona, algodão, babaçu, palma, girassol, dendê, canola, gergelim e milho) ou ainda derivado de gordura animal como o sebo bovino. É produzido por meio de reação de transesterificação, na qual a glicerina é separada da gordura ou óleo vegetal. Nesse tipo de reação, o óleo vegetal e o álcool, na presença de um catalisador ácido ou básico, resultam na obtenção de um éster metílico ou etílico mais fino com menor viscosidade (BRASILAGRO, 2013).

A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais refinados torna o preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial. Entretanto, se o processo de recuperação e aproveitamentos de subprodutos (rejeito) gerados durante o refino do óleo vegetal for otimizado, o biodiesel pode ser obtido com um preço competitivo de mercado (RAMOS, 1999).

Em qualquer proporção, o biodiesel é miscível ao diesel de petróleo. (RODRIGUES, 2009). A Medida Provisória nº 647.097, de 28 de maio de 2014, torna obrigatório, os seguintes percentuais de adição (medidas em volume), do biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final. Em qualquer parte do território nacional estabeleceu que a partir do dia primeiro de julho de 2014, adição de 6% e a partir do dia primeiro de novembro de 2014, adição de 7% (BRASIL, 2014).

Essa mistura binária biodiesel/diesel, (Tabela 1), estabelecida pelo Governo Federal, formando “ecodisel” (PARENTE, 2003), é caracterizada pela letra B seguida de um numeral correspondente a porcentagem de biodiesel adicionado à mistura, assim sendo, B7 contém 7% de biodiesel e 93% de diesel de petróleo.

MÊS/ANO	SIGLA	DESCRIÇÃO
JAN. 2008	B2	2% de biodiesel misturado com 98% de diesel
JAN. 2010	B5	5% de biodiesel misturado com 95% de diesel
JUL. 2014	B6	6% de biodiesel misturado com 94% de diesel
NOV. 2014	B7	7% de biodiesel misturado com 93% de diesel

Tabela 1: Classificação da mistura binária biodiesel ao diesel. Fonte: MP 647/ 2014.

Alternativas têm sido consideradas para melhorar a qualidade do produto que são obtidos a partir dos óleos vegetais, como por exemplo: a diluição, o craqueamento catalítico, a micro-emulsão com metanol ou etanol e reação de transesterificação com alcoóis de cadeia pequena (LIMA et al., 2007). Dentre essas alternativas, a reação de transesterificação tem sido a mais usada, visto que o processo é relativamente simples e o produto obtido (biodiesel) possui características similares ao diesel de petróleo (GARDNER et al., 2004).

2.9. REAÇÕES UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

As reações de transesterificação e de esterificação são dois tipos de reações utilizadas no processo para obtenção do biodiesel que utilizam como matéria-prima biomassa, óleo vegetal ou gordura animal.

2.9.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação química que efetivamente está relacionada à transformação de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal, com alcoóis de cadeia curta em biodiesel é conhecida como reação de transesterificação (Figura 6). Esse processo, também conhecida como alcoólise é o processo mais utilizado atualmente para a produção do biodiesel, onde consiste na reação entre um éster e um álcool, obtendo outro éster e outro álcool (MENEGHETTI, 2013).

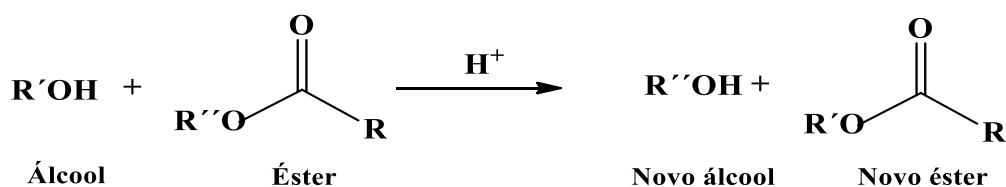


Figura 6: Reação geral de transesterificação; Onde R'' e R, representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos, R' representa à cadeia carbônica do álcool reagente.

Os principais fatores que influenciam a reação de transesterificação são: o tipo de óleo, o tipo de álcool, a razão molar, a quantidade e tipo de catalisador e tempo de reação. Dentre os alcoóis comumente utilizados, destaca-se o metanol e o etanol. Na

Tabela 2 são mostradas algumas vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na transesterificação de óleos (SANTOS, 2008).

REAGENTE	VANTAGENS	DESVANTAGEM
METANOL	<p>Requer menor quantidade;</p> <p>Melhor purificação dos ésteres metílicos por decantação e lavagem;</p> <p>Melhor recuperação dos excessos residuais do álcool por destilação;</p>	<p>É feito de gás natural ou extraído do petróleo;</p> <p>É mais tóxico que o etanol;</p>
ETANOL	<p>É 100% verde (obtido de biomassa);</p> <p>Maior oferta desse álcool no Brasil;</p> <p>Sua produção pode favorecer a integração social;</p>	<p>Requer maior quantidade;</p> <p>A produção dos ésteres é mais complexa e exige um maior número de etapas;</p> <p>Difícil recuperação dos excessos residuais do álcool devido à azeotropia da mistura (etanol-água);</p>

Tabela 2: Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na transesterificação de óleos vegetais. Fonte. SANTOS; 2008.

2.9.2 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

A reação de esterificação ocorre na presença de um ácido que reage com um álcool produzindo um éster e uma molécula de água, (Figura 7). Ela pode ocorrer com alcoóis mono, di e polihidroxilados, como no caso do glicerol. Por se uma reação reversível, alguns cuidados devem ser tomados, por exemplo: a água produzida deve ser removida da reação, a fim de que o processo ocorra de forma completa (SONNTAG, 1979), além de utilizar álcool em excesso no sentido de deslocar o equilíbrio para direita.

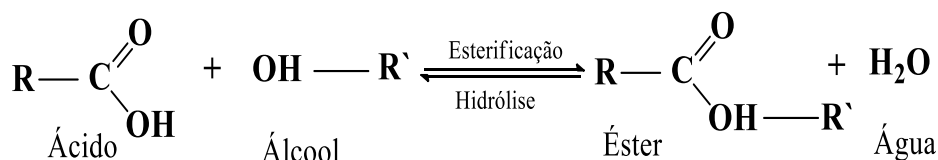


Figura 7: Reação geral de esterificação. Onde R representa a cadeia carbônica do ácido graxo e R' à cadeia carbônica do álcool reagente.

Com relação ao álcool utilizado na reação os mais empregados são os de cadeia curta, (1 a 4 carbonos), sendo no Brasil, o uso do etanol anidro o mais vantajoso, pois ele é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina, além de ser um produto obtido através da biomassa, tornando o processo totalmente independente de petróleo e totalmente agrícola (FERRARI et al., 2005).

A razão molar de álcool e a quantidade de catalisador usados na reação de esterificação são calculadas de acordo com a quantidade de ácidos graxos contidos na matéria-prima (borra de neutralização). O principal obstáculo no pré-tratamento é a formação de água. Quando os ácidos graxos reagem com um álcool são formados monoésteres e moléculas de água que inibem a conversão dos ácidos graxos em ésteres (ALVES, 2010). Com isso é necessário que a água seja removida garantindo que a reação ocorreu de forma completa.

2.10 PROCESSO DE ACIDIFICAÇÃO DAS BORRAS

O processo ou pré-tratamento da borra com um ácido inorgânico, normalmente o sulfúrico ou clorídrico, é conhecido como processo de acidificação. Esse processo antecede a reação de esterificação e visa obter ácidos graxos a partir dos sabões residuais da etapa de neutralização do processo de refino dos óleos vegetais.

Fré (2009) ao trabalhar com borra de neutralização de soja diminuiu significativamente o tempo de reação, realizando o processo de acidificação em 50 min, a uma temperatura de 78°C, obteve 1,2% de emulsão oleosa. Concluindo que quanto menor a fração de emulsão oleosa, maior a fração de ácido graxo.

Os problemas associados à acidificação da borra de neutralização são conhecidos. Eles estão relacionados com a natureza corrosiva do processo e pela dificuldade de separação da fase óleo e da fase água, ocasionando a contaminação da água a ser descartada por matéria graxa (MAG et al., 1983).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Obter ésteres etílicos partindo do rejeito da etapa de neutralização do óleo de buriti, maracujá e castanha-do-pará através da reação de esterificação;

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o perfil cromatográfico das borras de buriti, maracujá e castanha-do-pará;
- Realizar a reação de acidificação para obtenção de ácidos graxos;
- Determinar o índice de acidez das borras de neutralização e dos componentes óleos;
- Investigar se houver a conversão dos ácidos graxos em éster etílico;
- Analisar o teor de ésteres etílicos, massa específica e viscosidade cinemática a 40°C dos ésteres etílicos;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho de caráter experimental foi dividido em duas etapas; primeiramente foi realizada a reação de acidulação das borras de neutralização para a formação de ácidos graxos e em seguida foram obtidos os ésteres etílicos através de reação de esterificação utilizando o componente óleo resultante da acidulação. Todo o procedimento foi conduzido e observado em escala de bancada no Laboratório de Catálise Óleoquímica – LCO e no Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível – LaPAC da Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém.

4.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

As borras de neutralização do refino do óleo de buriti, maracujá e castanha-do-pará, utilizadas para produção de ácidos graxos e posteriormente para obtenção dos ésteres etílicos, foram doadas pela empresa especializada em extração e refino de óleos vegetais, Beraca Sabará Químicos e Semente, localizada na Br 316, Km 8, Município de Ananindeua, Pará.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BORRAS

São parâmetros necessários que precisam ser determinados através de técnicas específicas. As informações coletadas durante a caracterização serviram para avaliar e quantificar parâmetros associados à qualidade da borra e o modo de operação do processo de acidificação.

4.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS BORRAS

A metodologia empregada na caracterização das borras de neutralização foi baseada no método AOCS Ce2-66 da American Oil Chemists' Society (2009). Este método é aplicável para gorduras comuns, óleos e ácidos graxos. Visa proporcionar um meio para a preparação de longas cadeias de ácidos graxos para análises por CGL. Entretanto, o NaOH (hidróxido de sódio) não foi utilizado na reação devido a característica alcalina da borra e a reação se procedeu durante 1 h. A massa da borra de neutralização utilizada durante a reação foi de 0,25 g.

4.2.2 SOLUÇÃO PARA CROMATOGRAFIA GASOSA (PADRÃO INTERNO)

Para a preparação do padrão interno, foi utilizada 500 mg de n-butanol em um balão de 50 ml, completou-se com 2-propanol para obter solução de 10 mg/ml de concentração. Para preparação das amostras em análise, introduziu 250 mg da amostra num frasco de 10 ml e adicionou-se 5 ml da solução padrão interno. Os parâmetros utilizados para análise cromatográfica estão listados na Tabela 3.

PARÂMETROS	CONDIÇÕES
Cromatógrafo	A gás CP – 3800
Marca	Varian
Modo de injeção	Split
Injetor	Split/splitless
Injeção	Automática
Razão de Split	1:50
Velocidade linear	45cm/s
Temperatura do detector	250°C
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do forno	50°C – 5min; 180°C – 2min; 230°C – 2min
Gás de arraste	Hélio (99,95%)
Volume injetado	1µL
Coluna	Rtx-wax (30m x 0,25mm x 0,25µm) polietilenoglicol

Tabela 3: Condições operacionais do cromatógrafo CP – 3800.

4.2.3 ÍNDICE DE ACIDEZ DAS BORRAS (IAB)

O índice de acidez das borras foi determinado através do método AOCS Cd 3d-63 da American Oil Chemists' Society (2007). Este índice é o número de miligramas de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos em um grama de amostra.

A determinação do índice de acidez consiste em solubilizar 0,5 g da borra de neutralização em 50 ml de etanol comercial, adicionando duas a três gotas do indicador fenolftaleína. Posteriormente, titulou-se com solução de KOH 0,1 M até que houvesse

mudança de coloração, persistindo por cinco segundos. O volume gasto da solução de KOH para neutralizar a amostra, foi utilizado na Equação (1) para determinar o índice de acidez da borra (IAB) para posterior comparação com o índice de acidez do componente óleo obtido após a acidificação.

$$\text{IAB} = \frac{(\text{A}-\text{V}) \times \text{N} \times \text{f} \times 56,1}{\text{m}} \quad (1)$$

Onde:

A = volume da solução padrão, utilizado para titular o branco (mL)

V = volume da solução padrão, utilizado para titular a amostra (mL)

N = Normalidade da solução padrão

f = Fator de correção da solução

56,1 = Massa molar da solução padrão KOH (g/mol)

m = massa da borra pesada (g)

4.2.4 REAÇÃO DE ACIDIFICAÇÃO DAS BORRAS

Foi utilizado um sistema por balão de duas bocas, chapa de aquecimento com agitador, condensador, termômetro de refluxo vertical composto e banho de óleo (figura 8). Foi adicionado ao balão, previamente aquecido, 50 g de borra e um volume de ácido sulfúrico na relação molar igual 0,8 (H₂SO₄/borra). Deixou o composto reagir por 50 min a uma temperatura em torno de 85 °C, Figura 8. O ácido sulfúrico foi adicionado em excesso (aproximadamente 4 %) levando em consideração dois fatores: direção do equilíbrio de reação e o fato que durante a etapa de neutralização usou-se um excesso de solução alcalina.

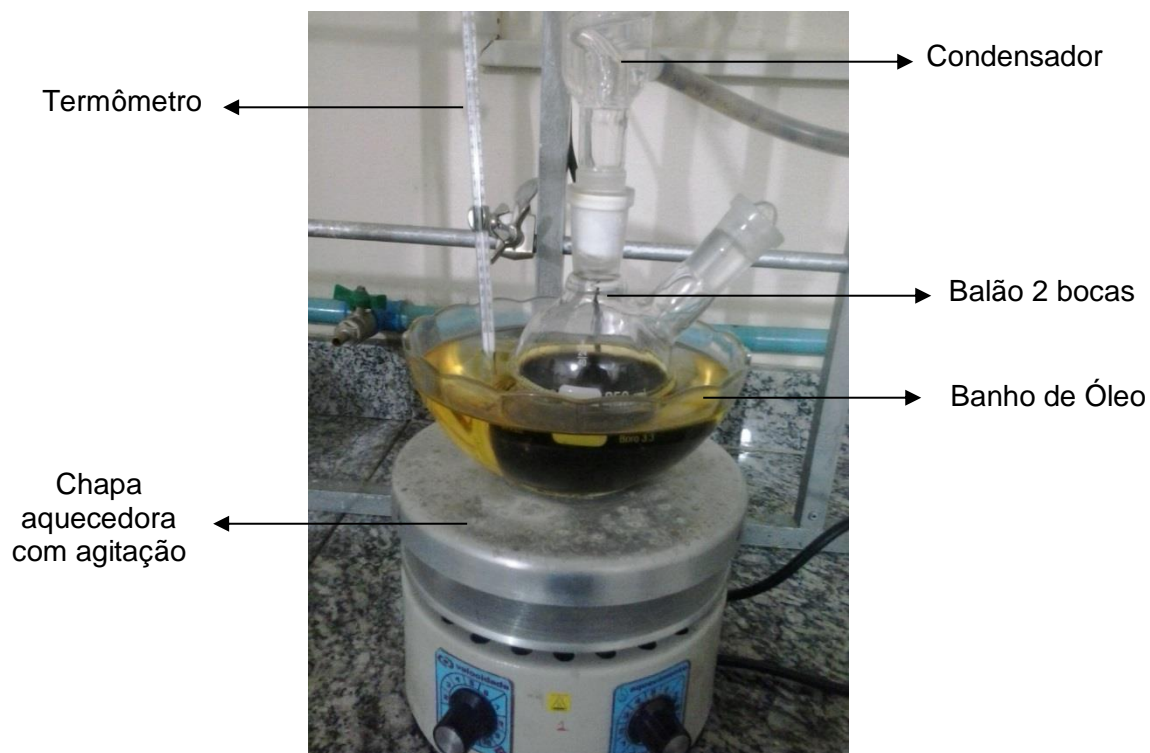


Figura 8: sistema de refluxo vertical simples utilizado para a reação de acidificação

Com o término da reação de acidulação, o produto foi decantado em funil de separação por 24 h. Ao final da decantação houve a formação de três fases: o componente óleo (superior), emulsão oleosa (intermediária) e fase água ácida (inferior), as duas últimas foram armazenadas para o devido descarte.

Foi adicionado, ao componente óleo (fase superior), água em ebulição (70 % de seu volume) e deixado em decantação por 24 h. Após esse período realizou-se mais duas lavagens, acompanhando com papel de tornassol até pH neutro. Descartava-se a água e armazena o componente óleo para testes posteriores. As lavagens foram necessárias para remoção do H_2SO_4 em excesso e de impurezas solúveis em águas que poderiam estar na amostra.

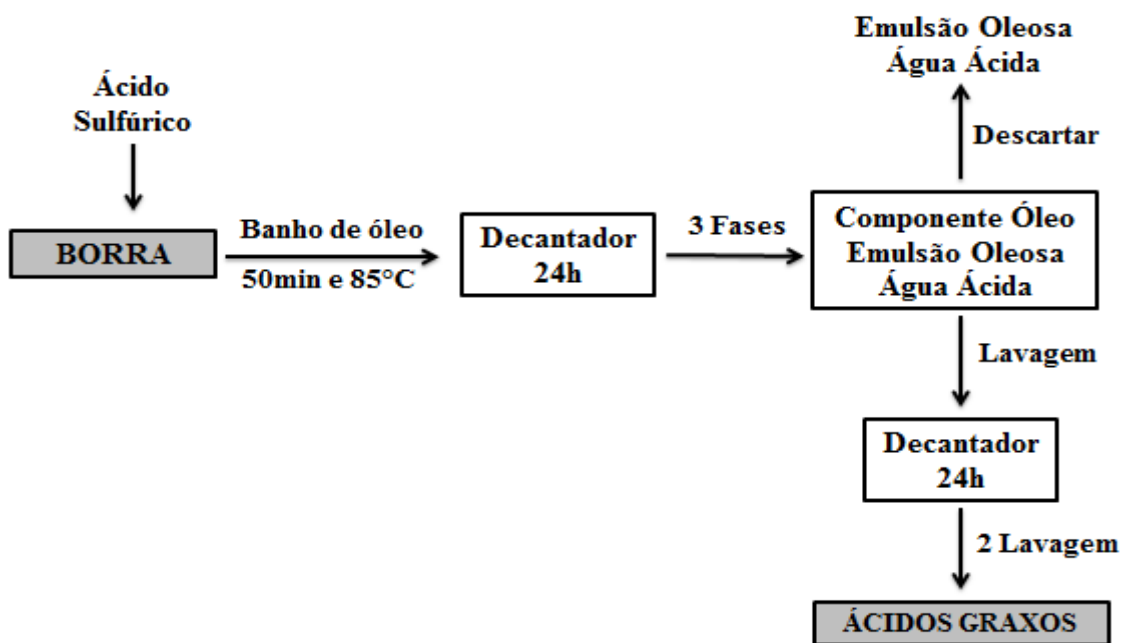


Figura 9: Fluxograma da reação de acidificação da borra.

4.2.5 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação (IS) é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (KOH) em miligrama necessária para neutralizar os ácidos graxos e saponificar os ésteres presentes em um grama de amostra de óleo. A metodologia empregada na determinação do índice de saponificação baseia-se no método AOCS Cd 3-25 da American OilChemists' Society (2003). Conforme figura 10.

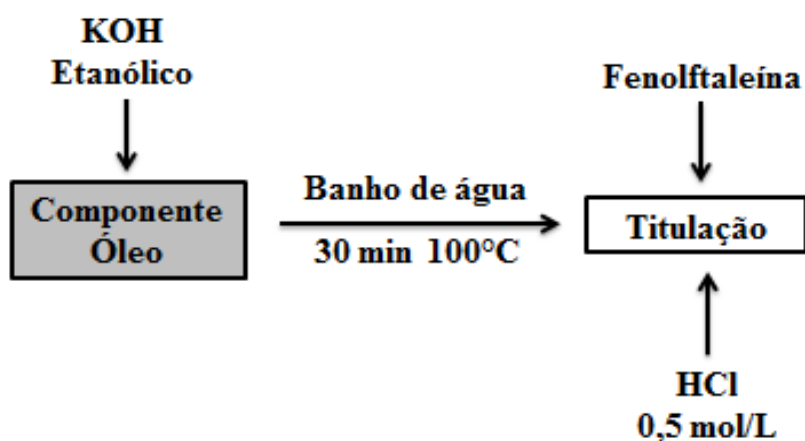


Figura 10: Fluxograma da reação de saponificação do componente óleo

Foi adicionado 2,2 mg de amostra em um balão de 250 mL, diluindo-se a amostra em seguida com 25 mL de hidróxido de potássio em etanol (0,5 mol/L). O balão foi então acoplado a um condensador de refluxo vertical e mantido em banho de água (100°C) durante 30 min.

Após resfriamento da amostra, lavou-se o interior do condensador com uma pequena quantidade de água destilada. Desconectou o condensador e adicionou 1 mL de indicador fenolftaleína à amostra. Esta mistura foi homogeneizada e titulada com uma solução aquosa padronizada de HCl (0,5 mol/L), até o ponto de viragem do indicador (desaparecimento da coloração rósea). Paralelamente, foi realizado um controle (branco) nas mesmas condições, mas sem a amostra. O índice de saponificação em mg/KOH por grama de amostra foi calculado pela Equação (2).

$$IS = \frac{(B - A) \times M \times 56.1}{m} \quad (2)$$

Onde:

B: volume em mL de solução padrão gasto na titulação do branco (ml);

A: volume em mL de solução padrão gasto na titulação com amostra (ml);

M: concentração da solução padrão;

m: massa da amostra (g);

56,1: é a massa molar KOH.

4.2.6 ÍNDICE DE CONVERSÃO DO COMPONENTE ÓLEO (IC)

O teste realizado com o componente óleo foi os mesmos descritos anteriormente para as borras (item 4.2.3), e os resultados foram comparados com o intuito de verificar se realmente houve formação de ácidos graxos. Após o teste, determinou-se o índice de conversão (IC) das borras de neutralização em ácidos graxos através da equação (3), assim, foi possível calcular a porcentagem de conversão.

$$IC\% = \frac{IAO - IAB \times 100}{IAO} \quad (3)$$

Onde:

ICE = índice de conversão do componente óleo

IAO = índice de acidez do componente óleo.

IAB = índice de acidez da borra

4.3 ESTERIFICAÇÃO DO COMPONENTE ÓLEO

A reação de esterificação do componente óleo (buriti, maracujá e castanha-do-pará) foi realizada utilizando o mesmo sistema de refluxo vertical para reação de acidificação da borra de neutralização (item 4.2.4). Nessa etapa, utilizou-se como reagente C_2H_6O (etanol) e H_2SO_4 (ácido sulfúrico) como catalisador. Conforme figura 11.

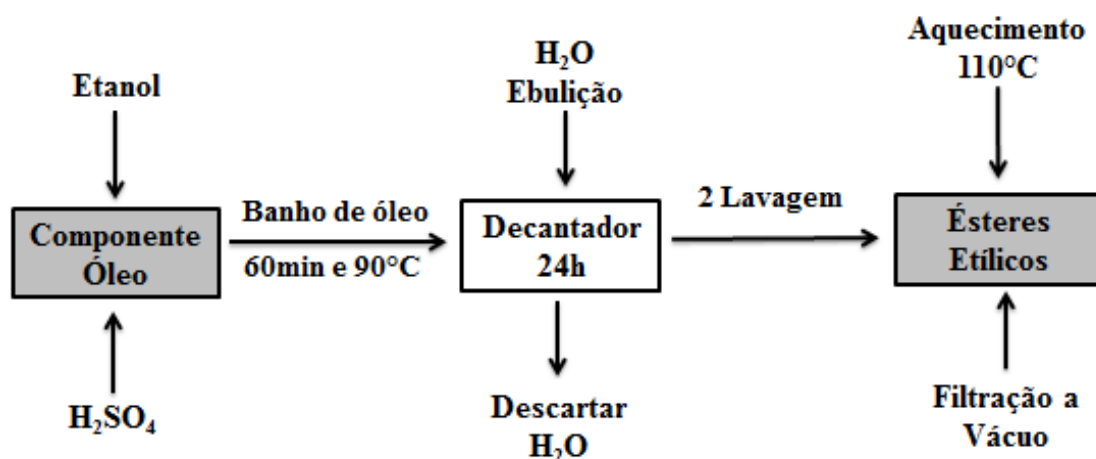


Figura 11: Fluxograma da reação de esterificação do componente óleo.

A massa utilizada do componente óleo foi de 10 g, o volume do álcool foi na razão molar 1:30 (componente óleo:etanol) e a porcentagem do catalisador em relação à massa do componente óleo foi de 5% m/m. Após adição do reagente e do catalisador, a reação ocorreu por 60 min a uma temperatura em torno de $90^{\circ}C$.

Ao final da reação, o produto foi deixado no funil de separação com água em ebulição (100 % do volume do produto). Após o tempo de 24 h, a água era retirada e armazenada em vidro âmbar para o descarte apropriado e o sobrenadante era lavado mais duas vezes para retirada do catalisador. O tempo entre as duas lavagens era suficiente para haver separação nítida das fases no funil de separação.

O excesso de etanol e água foi retirado por aquecimento a 110 °C. Por fim o produto foi filtrado a vácuo e armazenado para análises posteriores: índice de acidez, índice de conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos, massa específica, viscosidade cinemática a 40 °C e teor de ésteres etílicos.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS

4.4.1 ÍNDICE DE ACIDEZ E ÍNDICE DE CONVERSÃO

O índice de acidez foi determinado seguindo o mesmo procedimento descrito no item 4.2.6. O resultado foi então comparado com o índice de acidez obtido a partir do componente óleo de cada amostra. Espera-se que o índice de acidez diminua, indicando que houve a maior conversão possível de ácidos graxos em ésteres etílicos.

Para o índice de conversão dos ésteres etílicos (ICE), foi realizado o seguinte cálculo. Equação (4).

$$\text{ICE}\% = \frac{(\text{IAO} - \text{IAE})}{\text{IAO}} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

ICE = índice de conversão dos ésteres etílicos

IAO = índice de acidez do componente óleo.

IAE = índice de acidez dos ésteres etílicos.

4.4.2 MASSA ESPECÍFICA

A densidade 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 (LOBO, 2009).

Para este parâmetro a técnica utilizada foi a picnometria. Foi pesado um picnômetro vazio com tampa e depois, seccionou-se um volume do éster até que houvesse o transbordamento de uma gota pelo capilar. O completo enchimento de um picnômetro se dar pelo escorrimento do líquido pela parede para evitar a formação de bolhas de ar. As bolhas de ar são fonte de erros experimentais, ou seja, Quando o picnômetro estava

completamente cheio (5 mL), houve a introdução da tampa através de um movimento vertical rápido obrigando o líquido a passar pelo seu interior.

O excesso de óleo transbordado foi removido para garantir maior precisão no resultado, essa diferença da massa do picnômetro com a amostra e a massa do picnômetro vazio foi essencial para calcular a densidade do éster etílico. A Equação (5) foi utilizada para determinar a massa específica.

$$\mathbf{\bar{d}} = \frac{\mathbf{(m_1 - m_2)}}{\mathbf{v}} \quad (5)$$

Onde:

\bar{d} = massa específica

m_1 = massa do picnômetro com amostra (g)

m_2 = massa do picnômetro vazio com tampa (g)

v = volume do picnômetro (mL)

4.4.3 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação (KNOTHE, 2005) e também influencia no processo de queima na câmara de combustão do motor, pois 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).

Para determinar a viscosidade dos ésteres etílicos, utilizou-se o método ABNT NBR 10441/2014. Foi utilizando um aparelho tipo viscosímetro Schott CT 52 com capilares de vidro tipo cannon-fenske e banho termostato a temperatura de 40 °C (figura 12), capaz de determinar a medição do tempo de escoamento de um volume do éster, fluindo sob gravidade, através do viscosímetro capilar de vidro, na temperatura de interesse. A equação (6) foi utilizada na determinação da viscosidade cinemática a 40°C

$$\mathbf{v} = \mathbf{\kappa \times t} \quad (6)$$

Onde:

v = Viscosidade cinemática a 40 °C

κ = constante capilar

t = tempo médio de escoamento



Figura 12: Viscosímetro Schott CT 52 com capilares de vidro e banho termostato. (foto: Autor)

4.4.4 TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS

Para análise dos ésteres etílicos foi utilizado à norma ABNT NBR 15764, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5 % em massa. É utilizado como padrão interno o heptadecanoato de metila. Este parâmetro foi determinado por cromatografia gasosa utilizando cromatógrafo a gás com auto injetor CP 3800 Varian equipado com FID (detector de ionização de chama), apresentando as seguintes características: coluna capilar CP WAX 52 CB com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de filme.

Foi utilizado o gás hélio como fase móvel na vazão de 1,0 mL/min. As amostras de ésteres etílicos (250 mg) foram solubilizadas com padrão interno e injetadas no cromatógrafo aproximadamente 1 μL . A massa do éster é obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico do heptadecanoato de metila, utilizado como referência.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BORRAS

A caracterização dos ácidos graxos presentes na borra de neutralização do óleo do buriti, maracujá e castanha-do-pará e a concentração percentual desses ácidos, serviram para determinar a composição química (Tabela 4) e calcular a Massa Molar total da Borra – (MMB). Esse valor foi utilizado para determinar a relação molar ácido sulfúrico/sabão utilizado no experimento de acidificação.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS BORRAS

ÁCIDOS GRAXOS	CONCENTRAÇÃO %		
	BURITI	MARACUJÁ	CASTANHA-DO-PARÁ
Mirístico C14:0	–	0,122	–
Palmítico C16:0	21,122	17,385	30,014
Palmitoleico C16:1	0,235	0,260	0,946
Esteárico C18:0	1,563	3,809	9,279
Oleico C18:1	71,387	18,429	48,075
Linoleico C18:2	2,387	59,292	10,123
Linolénico C18:3	3,213	0,324	0,227
Araquídico C20:0	–	–	1,276

Tabela 4: Composição química das borras.

O valor da massa molar total de cada borra apresentado na Tabela 5, é igual ao somatório (Σ) do resultado da multiplicação da concentração (C) real de cada ácido graxo versus sua respectiva massa molar (MM), dividido por cem, Equação (7). A partir do resultado é possível calcular o volume de ácido sulfúrico que será utilizado na reação de acidificação.

$$MMB = \frac{\Sigma (C \times MM)}{100} \quad (7)$$

BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO	MASSA MOLAR TOTAL (g/mol)
BURITI	276,46
MARACUJÁ	275,59
CASTANHA-DO-PARÁ	274,57

Tabela 5: Massa Molar total das borras de neutralização.

5.2 PROCESSO DE ACIDIFICAÇÃO DAS BORRAS

A quantidade formada de emulsão oleosa (Figura 13), a concentração de H_2SO_4 e a temperatura são parâmetros importantes na acidulação das borras, pois influenciam diretamente no rendimento e na qualidade do ácido graxo obtido. A relação molar sabão/ H_2SO_4 , utilizado na reação de acidificação foi igual a 0,8.

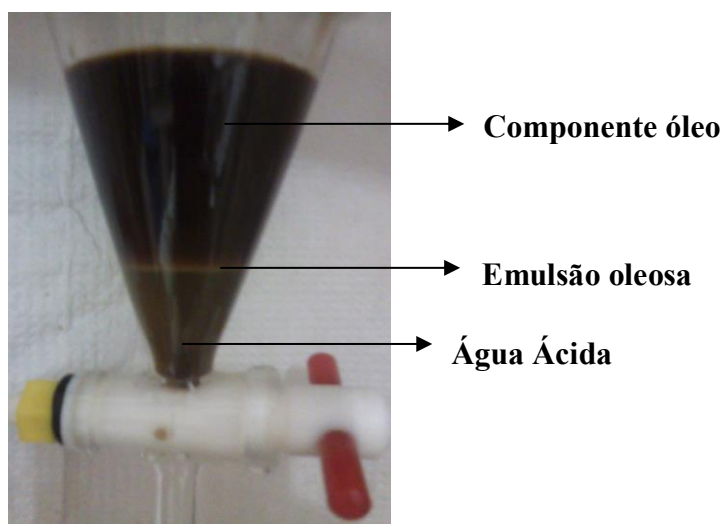


Figura 13: As três fases após acidulação da borra de neutralização. Fonte: Autor

5.3 ÍNDICE DE ACIDEZ DAS BORRAS

A Tabela 6 apresenta os resultados médios das análises realizadas em triplicata nas amostras de borra de neutralização e do componente óleo, além do índice de conversão do produto. Fré, (2009), trabalhou com borra de neutralização de soja, estabeleceu um parâmetro para que a quantidade de ácido graxo obtido após a acidulação possa ser

comparada, obteve índice de acidez de 194 mgKOH/g para o componente óleo de soja. Haas, (2005) obteve óleo ácido de soja com índice de acidez igual a 194,2 mgKOH/g.

MATERIA-PRIMA	IA (mgKOH/g)		IC%
	BORRA	COMPONENTE ÓLEO	
BURITI	6,02	170,57	96,5
MARACUJÁ	7,79	133,95	94,2
CASTANHA-DO-PARÁ	6,81	141,43	90,4

Tabela 6: Índice de acidez e índices de conversão dos componentes óleos.

Analisando a Tabela 6, o índice de acidez do componente ácido, obtido neste estudo, conclui-se que é possível utilizá-lo com matéria-prima para a produção de ésteres etílicos, pois houve uma conversão significativa da borra de neutralização (sabão) em um concentrado de ácidos graxos que é a matéria-prima para a obtenção dos ésteres.

5.4 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

Os valores informados na Tabela 7 estão dentro do permitido pela ANP, servindo como indicador que a matéria-prima possui potencial para obtenção de biodiesel.

COMPONENTE ÓLEO	IS mgKOH/g	AOCS	FERREIRA (2006) CASTANHA	NETO (2009) CASTANHA
Buriti	159,49			
Maracujá	179,54	150 – 250	198,58	187,50
Castanha-do-pará	162,38			

Tabela 7: Valores do índice de Saponificação no componente óleo e os valores de referência da AOCS.

Fré, (2009), obteve óleo ácido de soja por saponificação dos triglicerídeos com hidróxido de potássio alcançando um índice de saponificação de 209 mgKOH/g. Ferreira et al. (2006) e Neto et al. (2009), ao estudarem óleo da castanha-do-Brasil, obtiveram índice de saponificação de 198,58 e 187,50 mgKOH/g de amostra, respectivamente.

Maiores valores obtidos para o índice de saponificação levam a uma indicação de maior potencial para a utilização do material na confecção de sabão, porém os

resultados estão dentro da faixa exigida pela ANP para obtenção de biodiesel, comprovando a boa qualidade do produto obtido para utilização nas duas aplicações.

5.5 ESTERIFICAÇÃO DO COMPONENTE ÓLEO

O produto da reação de esterificação do componente óleo (buriti, maracujá e castanha-do-pará) foi caracterizado pelo cálculo do índice de acidez e tão logo, determinou-se o Índice de Conversão (IC%) dos ácidos graxos em ésteres etílicos. Na Tabela 8, é mostrado os valores dos índices de acidez durante 60 min de reação, utilizando 5% m/m de catalisador homogêneo (H_2SO_4), na razão molar 1:30 (componente ácido:etanol).

AMOSTRA	RAZÃO MOLAR COMP. ÓLEO/ EtOH	t (min)	IA (mgKOH/g)		IC%
			COMP. ÓLEO	ESTERES ETÍLICOS	
BURITI			170,57	11,21	93,42
MARACUJÁ	1:30	60	133,95	11,10	91,71
CASTANHA			141,43	7,01	89,38

Tabela 8: valores do índice de acidez dos ésteres etílicos e dos índices de conversão das respectivas amostras.

O componente óleo do buriti e do maracujá apresentaram os maiores índices conversões, considerando os mesmos parâmetros reacionais: razão molar, temperatura e tempo de reação. Como a razão molar utilizada foi muito elevada 1:30 (componente óleo: H_2SO_4), isto provavelmente facilitou a conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos. Haas, (2005), trabalhando com borra vegetal para obtenção de biodiesel, conseguiu uma conversão de 99% usando a mesma razão molar. Seu resultado foi superior, provavelmente por ter utilizado uma concentração maior de catalisador 1:5 (óleo: H_2SO_4) e maior tempo de reação de 120min.

5.6 MASSA ESPECÍFICA

Na Tabela 9, os valores da massa específica determinada para as amostras de ésteres etílicos, encontram-se todos dentro das especificações exigidas pela ANP.

Éster Etílico	Massa Específica Kg/m ³	Valor ref. ANP Kg/m ³
Buriti	882,66	
Maracujá	893,42	850 a 900
Castanha	891,31	

Tabela 9. Valores da massa específica no éster etílico e os valores de referência Resolução ANP n° 45/2014 (BRASIL, 2014).

A presença de impurezas na amostra também poderá influenciar no resultado da massa específica do biodiesel como, por exemplo, álcool e substâncias adulterantes (LOBO, 2009). Portanto, conclui-se que nas amostras em análise estão, possivelmente, isentas de produto de degradação.

5.7 VISCOSIDADE CINEMÁTICA 40°C

Os resultados para a viscosidade cinemática de cada amostra de ésteres etílicos obtidos a partir da borra de neutralização de buriti, maracujá e castanha-do-pará estão listados na Tabela 10.

ÉSTER ETÍLICO	VISCOSIDADE mm ² /s	ANP mm ² /s	ALVES (2009) ÓLEO DE FRITURA
Buriti	8,4		
Maracujá	7,5	3,0 a 6,0	6,1
Castanha	8,8		

Tabela 10. Valores da viscosidade cinemática no biodiesel e os valores de referência Resolução ANP n° 45/2014 (BRASIL, 2014).

O valor da viscosidade que mais se aproximou do intervalo padrão de referência da ANP foi do éster etílico de maracujá com 7,5 mm²/s. O aumento da viscosidade, nas três amostras, pode ser justificado pela presença de glicerídeos (mono-, di- ou tri-) não reagidos e/ou pela degradação do componente óleo. O biodiesel produzido por Alves, (2010) a partir do óleo utilizado em fritura alcançou uma viscosidade de 6,1 mm²/s. Logo, justificou o aumento da viscosidade poderia ser explicado pela presença de ácidos graxos ou produtos de degradação que não reagiram durante o processo reacional.

O melhoramento desse parâmetro pode ser atingido submetendo as amostras, de ésteres etílicos, a filtração a vácuo por mais de uma vez, garantindo assim a remoção total das impurezas e alcançando, deste modo, o intervalo exigido pela ANP.

5.8 TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS

Na Tabela 11, os valores do teor de ésteres determinado por cromatografia gasosa, não ficaram dentro da porcentagem exigida nas especificações da ANP. Mas pode-se concluir que o resultado foi satisfatório, pois apesar da matéria-prima, utilizada no processo de obtenção dos ésteres etílicos, ser um resíduo da refinaria do óleo vegetal, o teor de ésteres etílicos da borra de buriti atingiram aproximadamente 75 %.

ÉSTER ETÍLICO	TEOR DE ESTER %	ANP %
Buriti	75,0214	
Maracujá	65,6838	96,5
Castanha	68,7281	

Tabela 11. Valores do teor dos ésteres nas amostras e o valor de referência, Resolução ANP n° 45/2014 (BRASIL, 2014).

6 CONCLUSÕES

Conforme resultados obtidos neste estudo, é possível observar que a aplicação desses rejeitos como possível matéria-prima para a obtenção dos ésteres etílicos foi satisfatória, pois atingiu, aproximadamente, 75 % de teor de éster. Vale ressaltar que essas biomassas utilizadas para obtenção dos ésteres etílicos é um resíduo obtido durante a etapa de neutralização do processo de refino do óleo de buriti, maracujá e castanha-do-Pará, que, provavelmente, seriam descartados ao lixo. Também foi utilizado um sistema de refluxo vertical simples juntamente com banho de óleo e um pequeno volume de álcool e catalisador, promovendo desta forma o não desperdício de reagente e catalisador, sendo um dos problemas encontrados pela reação de transesterificação que utilizam altos volumes de reagentes. O álcool etílico se comportou satisfatoriamente como agente transesterificante, ficando evidenciado na comparação realizada com o álcool metílico.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar o mesmo estudo, para as três amostras de rejeitos (buriti, maracujá e castanha-do-pará) misturados em proporções que alcancem os melhores resultados;

Realizar durante a reação de acidificação a hidrólise com enzimas comerciais para aumentar na quantidade dos ácidos graxos gerados;

Purificar os ácidos graxos obtidos após a reação de acidificação, por destilação a vácuo e identificar sua composição;

Utilizar durante a reação de transesterificação catalisador heterogêneo;

Investigar a capacidade de energia que pode ser obtida pela queima desse biocombustível em comparação com diesel derivado do petróleo;

Caracterizar o biodiesel obtido dos rejeitos para alcançar as condições mínimas exigidas pela norma da ANP.

8 REFERÊNCIAS

ABNT – NBR 10441 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Resíduos Sólidos – Determinação da Viscosidade Cinemática a 40°C, 2014.

ABNT NBR 15764 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Resíduos sólidos – Biodiesel – Determinação do teor total de ésteres. 2011.

ALVES, P.; Produção de Ácido Graxo a partir da Acidulação de Borra de Neutralização de Óleo de Soja. Trabalho de Conclusão de Curso. UFMG. 2010.

AOCS Official Method Cd 3-25 – American Oil Chemists' Society, Saponification Value. 2003.

AOCS Official Method Ce 2-66 – American Oil Chemists' Society, Preparation of Methyl Esters of Fatty Acids, 2009.

AOCS Official Method Cd 3d-63 – American Oil Chemists' Society, Acid Value, 2007.

BARROS. T. D.; JARDINE. J., Buruti, AgEITec (Agencia Embrapa de Informação Tecnológica), 2011.

BELITZ, H.D.; GROSCH, W. Grasas y aceites comestibles. In: Química de los alimentos. Zaragoza: Ed. Acribia, Cap.14, p.707-708, 1997.

BRASIL, Medida Provisória nº 647, de 28 de maio de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília – DF, 2014.

BRASIL, Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008. Diário Oficial da União, Brasília – DF, 2008.

BRASIL, Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014. Diário Oficial da União, Brasília – DF, 2014.

BRASILAGRO, Óleo de Palma: Biocombustível de Qualidade? Disponível em: <http://www.brasilagro.com.br/conteudo/oleo-de-palma-biocombustivel-de-qualidade>. Acesso: 11 de novembro de 2013.

CASTRO, P. R. C. Ecofisiologia de fruteiras tropicais: abacaxizeiro, maracujazeiro, mangueira, bananeira e cacauero/ Paulo R. C. Castro, Ricardo A. Kluge (coord.) – São Paulo: Nobel, 45 p. 1998.

ERICKSON, D. R. Degumming and Lecithin Processing and Utilization. In: PRACTICAL handbook of soybean processing and utilization. St. Louis: American Soybean Association/ Champaign: American Oil Chemists' Society, p.174-183, 1995a.

ERICKSON, D.R. Bleaching/ Adsorption Treatment. In: PRACTICAL handbook of soybean processing and utilization. St. Louis: American Soybean Association/Champaign: American Oil Chemists' Society, p.203- 217, 1995c.

FRÉ, N. C. Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 112p. 2009.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Química Nova, v.28, n.1, pp. 19-23, 2005.

FERREIRA, E. S.; SILVEIRA, C. S.; LUCIEN, V.G.; AMARAL, A.S. Characterization physicist-chemistry almond, residue and composition fatty acid majority of the oil brute of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*). Alim. Nutr., Araraquara, v.17, n.2, p.203-208, abr./jun. 2006.

GARDNER, R.; KASI, S.; ELLIS, E. M. Detoxication of the environmental pollutant acrolein by a rat liver aldo-keto reductase. Toxicology Letter 148: 65, 2004.

GERPEN, J.V. Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology, 86: 1097-1107. 2005.

HAAS, M. J. Improving the economics of biodiesel production through the use low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. Fuel Processing Technology, v. 86,p. 1087–1096, 2005.

HAAS, M. J.; MCALOON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. A process model to estimate biodiesel production costs. Bioresource Technology, v. 97, p. 671–678, 2006.

KNOTHE, G.; VAN, G. J.; KRAHL J. (2005).The Biodiesel Handbook.AOCS Press, Champaign.

LAGO, R. C. A.; FREITAS, S. P. Extração dos óleos de café verde e da borra de café com etanol comercial. Comunicado Técnico nº. 92, Embrapa, dezembro de 2006.

LOBO, I. P.; Ferreira, S. L. C.; BIODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009.

LIMA, J. R. O; SILVA, R. B.; SILVA, C. M. Biodiesel de babaçu (Orbignyasp.) obtido por via etanólica. Química Nova, 30: 600, 2007.

MAG, T. K.; GREEN, H.; KWON, A. T. Continuous acidulation of soapstock and recovery of acid oil. *Jornal of the American Oil Chemists' Society*. Champaign, v. 60, n.5. P. 1800-1011, 1983.

MALACRIDA, C.R.; JORGE, N. Yellow passion fruit seed oil (*Passiflora edulis f. flavicarpa*): physical and chemical characteristics. *Brazili na Archives of Biology and Technology*, v.55, n.1, p.127-134, 2012.

MANHÃES, L. R. T. Caracterização da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*): um potente alimento funcional. 2007. 78f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

MENEGHETTI, S. M. P. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel, *Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5(1), 63-73. Data de publicação na Web: 17 de janeiro de 2013.

MORAIS, L. R.: Banco de Dados Sobre Espécies Oleaginosas da Amazônia. Cartilha_oleo_24 nov.indd 36-37, 2009.

MÜLLER, C. H. et. al.: A cultura da castanha-do-brasil, Embrapa-CPATU, Coleção plantar, 23, p.65. 1995.

NETO, C. P. R.; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras, Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná; Curitiba, PR, p. 114. 1993.

NETO, V. Q. et al. Brazil nut (*Bertholletia excelsa H.B.K*) seed kernel oil: characterization and thermal stability. *Revista de Biologia e Farmácia*, João Pessoa, v. 03, n. 01, p. 33-42, 2009.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado, Fortaleza, Ano 2003. Disponível em: <http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>. Acesso em 15 de outubro de 2015.

PARK, J.; KIM, D.; WANG, Z.; LEE, J.; PARK, S. Production of biodiesel from soapstock using an ion-exchange resin catalyst. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 25, n. 6, p.1350-1354, 2008.

RAMOS, L.P.; KUCEK, K.T.; DOMINGOS, A.K. & WILHELM, H.M. Biodiesel. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, 31: 28-37. 2003.

RAMOS, L. P.; In: Anais do Congresso Brasileiro de Soja; Centro Nacional de Pesquisa de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária; Londrina – PR. p. 233; 17 a 20 de maio, 1999.

RODRIGUES; R. C., Síntese de Biodiesel através de transesterificação enzimática de óleos vegetais catalisada por lipase imobilizada por ligação covalente multipontual. Tese de Doutorado em Engenharia Química. UFRGS. 2009.

RODRIGUES, C.E.C.; PESSÔA FILHO P. A.; MEIRELLES, A. J.A. Phase equilibrium for the system ricebranoil + fattyacids + ethanol + water + γ -oryzanol + tocots. *FluidPhaseEquilibria*, v.216, p.271–283, 2004.

ROHR, R. Óleos e Gorduras Vegetais e seus Subprodutos Protéicos. 4. ed., Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia, 1978.

SANTOS, O. V.; Estudos das potencialidades da Castanha-do-brasil: produtos e subprodutos. 2011 214f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, SP, 2012.

SANTOS, J. R. J.; Biodiesel de babaçu: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias, tese de doutorado. UFPB. 2008.

SONNTAG, N. O. V. Structure and Composition of Fats and Oils. In: SWERN, D. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 4. ed. New York: J. Wiley and Sons, v. 1, p. 1-98, 1979.

SANDMANN, P.; COSLOVICH J.; Disponível em: <http://viafarmanet.com.br/wp-content/uploads/2015/07/OLEO-DE-MARACUJ--.pdf>. Ano 2013. Acesso em 11 de novembro de 2015.

WOERFEL, J. B.; Soybean oil processing byproducts and their utilization. In: ERICKSON, D. R. *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. Champaign: AOCS Press, cap. 17, p. 297-313. 1995.