**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Transesterificação alcalina convencional e assistida por ultrassom de misturas
binárias dos óleos de pinhão manso (*Jatropha curcas*) e palma (*Elaeis
guineensis*)**

Thony Arce Saavedra

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Ciências. Área de concentração: Ciência e Tecnologia de
Alimentos

**Piracicaba
2018**

Thony Arce Saavedra
Engenheiro Agroindustrial

**Transesterificação alcalina convencional e assistida por ultrassom de misturas
binárias dos óleos de pinhão manso (*Jatropha curcas*) e palma (*Elaeis guineensis*)**
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Profa. Dra. **MARISA APARECIDA BISMARA REGITANO D'ARCE**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Ciências. Área de concentração: Ciência e Tecnologia de
Alimentos

Piracicaba
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Arce Saavedra, Thony

Transesterificação alcalina convencional e assistida por ultrassom de misturas binárias dos óleos de pinhão manso (*Jatropha curcas*) e palma (*Elaeis guineensis*) / Thony Arce Saavedra. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2018.

152 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Biodiesel 2. *Jatropha* 3. Dendê 4. Mistura de óleos 5. Propriedades de fluidos I. Título

DEDICATÓRIA

Com muito amor este trabalho para
as pessoas mais importantes para mim:

A Lloy Mery, minha esposa e,
a Wendy Lucero e a Katherin Lloy, minhas filhas
tesouros presentes em todos os momentos da minha vida.

À memória de meu irmãozinho Carlos Humberto.

AGRADECIMENTOS

Como preâmbulo, gostaria de manifestar verdadeiramente a minha profunda gratidão e meus sinceros agradecimentos às pessoas e instituições públicas e privadas abaixo indicadas, que muito contribuíram para a realização de este valioso trabalho;

A minha extraordinária orientadora, Prof^a Dra. Marisa A. B. Regitano d'Arce, pelo carinho e orientação tão bem transmitida sempre, que contribuíram a esclarecer dúvidas e direcionar as análises durante a realização desta pesquisa. Muito obrigado pelas facilidades, confiança e, sobretudo, a consideração por mim.

À Dra. Naiane Sangaletti Gerhard, pós-doutoranda do Laboratório de Óleos e Gorduras, pela disposição sempre para me auxiliar oportuna e competentemente, com as resoluções das dificuldades encontradas no decorrer desta tese. Ficam expressos o meu mais profundo agradecimento e minha admiração por seu desprendimento e principalmente, por sua amizade;

De igual maneira, a Larissa Bueno Borges, doutoranda do Laboratório de Óleos e Gorduras, pelo apoio e recomendações precisas nos processos analíticos, sempre com competência e segurança;

Às empresas peruanas “VERDAL R.S.M. PERU S.A.C.” e “Industrias de Palma Aceitera de Loreto y San Martín S.A. – INDUPALSA, pela doação dos óleos de pinhão manso e palma e, ao Instituto de Investigación Agraria – INIA San Martín/Perú, pela doação de óleo de pinhão manso;

Ao Prof. Dr. Sergio A. Spinola Machado e aos funcionários João Tiengo e Marcelo Luiz Calegaro, pelo apoio e disponibilidade do laboratório de Eletroanalítica do Instituto de Química de São Carlos – USP, muito em especial pelo uso da sonda ultrassônica;

Aos colegas do Laboratório de Óleos e Gorduras Mariana, Alan, Joseane, Grasi, Mayara, Gabriela e Letícia;

A minha família: meus pais, Genaro e Edna, e meus irmãos Segundo Nixon e Boris Jesús, meus sogros, Waldemar e Zoila e as minhas cunhadas (os), Nirmith, Maggy, Segundo

Waldemar, Heydi, Karenth Janinna, Karen Vanessa, Genaro e meu compadre Hércules, pela torcida e apoio fraterno e incondicional aos meus, permitindo que isso tudo fosse possível;

Aos professores da banca examinadora, pelas valiosas correções e sugestões;

Aos meus queridos amigos do mesmo teto José Carlos, José Luis, Carlos Cristóbal, Darío e Shilton, pela amizade que compartilhamos e por tornarem minha estadia mais agradável e prazerosa;

À família de Domingo e Luzia, Serginho, Luana e Lucas, pela grande amizade cultivada neste tempo com muito amor e sinceridade, volto com saudade desde já;

Ao Pedro, Victor Manuel, Juan Carlos, Ximena, Rafael e Ricardo, todos notáveis alunos peruanos da pós-graduação que tive a oportunidade de conhecer na ESALQ, pela amizade e a enorme vontade de fazer pátria longe das nossas famílias;

Aos Professores e funcionários do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição e da Comissão da Pós-Graduação da ESALQ/USP, pela assistência e gentileza sempre que precisei.

Aos professores, alunos e funcionários da Facultad de Ingeniería Agroindustrial da UNSM, assim como também, outros amigos e familiares no Perú, que concorreram silenciosamente e que deixei para trás em busca do meu título;

Aos meus netinhos Thiago Enrique e Thony Adrian, que chegaram neste trecho e que hoje a suas presenças motivam mais ainda as nossas vidas, muitas vezes apenas com um sorriso;

O presente trabalho foi realizado com apoio do Programa Estudante-Convênio de Pós-Graduação – PEC-PG, da CAPES/CNPq – Brasil.

!Obrigado Senhor por me abençoar muito
mais do que eu mereço!

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	10
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	15
1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1. BIODIESEL	21
2.1.1. Vantagens do biodiesel	22
2.2. MATÉRIAS-PRIMAS PARA O BIODIESEL	22
2.2.1. Potencialidade das culturas de pinhão manso e palma	23
2.2.2. Óleos e gorduras vegetais	23
2.2.3. Propriedades físico-químicas dos óleos de palma e pinhão manso	25
2.2.4. Propriedades de fluxo dos óleos de pinhão manso e palma.....	26
2.3. DESACIDIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS	28
2.4. ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS	28
2.4.1. Esterificação de óleos de pinhão manso e palma	30
2.5. TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	31
2.5.1. Comparação das alcoólises metanólica e etanólica	32
2.5.2. Transesterificação assistida por ultrassom	34
2.6. TRANSESTERIFICAÇÃO CONVENCIONAL DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA.....	36
2.7. TRANSESTERIFICAÇÃO POR ULTRASSOM DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA	37
2.8. PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO BIODIESEL	38
2.8.1. Viscosidade.....	39
2.8.2. Propriedades de fluxo a frio	39
2.8.3. Estabilidade oxidativa	40
2.8.4. Propriedades do biodiesel de pinhão manso e palma	41
3. MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1. MATERIAL.....	47
3.1.1. Óleos de pinhão manso (<i>Jatropha curcas</i>) e palma (<i>Elaeis guineensis</i>)	47
3.1.2. Preparação de misturas binárias de óleos brutos com pinhão manso e palma.....	47
3.2. REAGENTES E PADRÕES ANALÍTICOS	48

3.3. MATERIAL E EQUIPAMENTO ANALÍTICO.....	48
3.4. MÉTODOS	49
3.4.1. Caracterização físico-química dos óleos brutos de pinhão manso e palma e suas misturas binárias.....	49
3.4.1.1. Caracterização química	49
3.4.1.2. Perfil de ácidos graxos	51
3.4.1.3. Teor de γ -tocoferol e γ -tocotrienol	51
3.4.1.4. Estabilidade à oxidação	52
3.4.1.5. Massa Molar Média.....	52
3.4.1.6. Caracterização física	53
3.4.2. Desacidificação	53
3.4.3. Esterificação ácida dos óleos	54
3.4.4. Determinação do tempo de transesterificação alcalina	55
3.4.5. Preparação do etóxido de sódio	59
3.4.6. Sistema de transesterificação convencional (STC).....	59
3.4.7. Sistema de transesterificação assistida por ultrassom (STAU)	60
3.4.8. Tratamento do meio reacional após a reação de transesterificação.....	60
3.4.9. Desenho experimental e análise de superfície de resposta	61
3.4.10. Caracterização do biodiesel	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS BRUTOS DE PINHÃO MANSO E PALMA.....	67
4.1.1. Perfil de ácidos graxos dos óleos brutos de pinhão manso e palma	74
4.1.2. Caracterização química das misturas binárias dos óleos brutos de pinhão manso e palma	77
4.1.3. Estabilidade à oxidação.....	79
4.2. EFEITO DA RAZÃO MOLAR ETANOL/ÓLEO NA ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA	81
4.3. DESACIDIFICAÇÃO	83
4.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS MISTURAS BINÁRIAS ESTERIFICADAS DOS ÓLEOS BRUTOS DE PINHÃO MANSO E PALMA.....	85
4.5. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS DE TRANSESTERIFICAÇÃO	86
4.5.1. Determinação do tempo ótimo da transesterificação convencional e assistida por sonda ultrassônica.....	91
4.6. ANÁLISE DOS PROCESSOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO SEGUNDO DESENHO EXPERIMENTAL	94
4.6.1. Planejamento fatorial da transesterificação convencional.....	100
4.6.1.1. Análise dos efeitos para o STC.....	101
4.6.1.2. Obtenção dos coeficientes de regressão.....	104
4.6.1.3. Análise de variância.....	105
4.6.1.4. Gráficos de contorno e superfície de resposta.....	106
4.6.2. Planejamento fatorial de transesterificação assistida por sonda ultrassônica	111
4.6.2.1. Análise dos efeitos para o STAU	112
4.6.2.2. Obtenção dos coeficientes de regressão.....	114
4.6.2.3. Análise de variância.....	115

4.6.2.4. Gráficos de contorno e superfície de resposta	116
4.6.3. Seleção das melhores condições reacionais da transesterificação	121
4.6.4. Caracterização físico-química do biodiesel	121
4.6.5. Vantagens do sistema de transesterificação assistida por ultrassom.....	125
5. CONCLUSÕES.....	127
REFERÊNCIAS.....	129
APÊNDICES	145
ANEXOS.....	149

RESUMO

Transesterificação alcalina convencional e assistida por ultrassom de misturas binárias dos óleos de pinhão manso (*Jatropha curcas*) e palma (*Elaeis guineensis*)

Diversas pesquisas têm demonstrado a importância dos combustíveis biorenováveis como alternativas eficientes na redução da demanda de energia fóssil, aquecimento global e seus efeitos ambientais. Os óleos de pinhão manso e de palma (dendê) com suas diferentes composições de ácidos graxos, estabilidade oxidativa e propriedades fluidodinâmicas, têm chamado a atenção no Peru e Brasil, quando o assunto é a diversificação das matérias-primas para a obtenção de um biodiesel otimizado a partir de misturas desses óleos, com desempenho melhorado e maior resistência oxidativa. Neste trabalho, biodiesel foi produzido pelos métodos de transesterificação convencional e transesterificação assistida por ultrassom. Foram estudadas cinco misturas binárias dos óleos brutos pinhão manso e palma pré-tratados (9,1; 18,2; 28,6; 37,0 e 41,7% de óleo de pinhão manso), utilizando etanol e hidróxido de sódio como catalisador. Para determinar as melhores condições de reação foi utilizado o delineamento experimental proposto pelo método de superfície de resposta tendo como variáveis independentes a relação entre as misturas binárias dos óleos de pinhão manso e palma, a razão molar óleo:etanol e a concentração do catalisador NaOH. As melhores misturas binárias dos óleos brutos foram compostas por 37% de pinhão manso e 63% de palma (1PM1,7P) e pela mistura de 28,6% de pinhão manso e 71,4% de palma (1PM2,5P), ambas propiciando altos rendimentos de ésteres etílicos (maiores que 96,6%) por ambos os métodos, com a diferença que o sistema por ultrassom só precisou de 4 minutos. Além disso, os valores de densidade, viscosidade, ponto de fluidez, ponto de entupimento de filtro a frio (1PM1,7P obtido por ultrassom) e a estabilidade oxidativa (1PM2,5P obtido por ultrassom) dos ésteres ficaram dentro da norma ANP (2014). A mistura binária dos óleos brutos de pinhão manso e palma produziram altos teores de ésteres etílicos com características fluidodinâmicas e de estabilidade oxidativa aprimoradas.

Palavras-chave: Biodiesel; *Jatropha*; Dendê; Mistura de óleos; Propriedades de fluidos

ABSTRACT

Conventional and ultrasonic assisted alkaline transesterification of binary mixtures of jatropha (*Jatropha curcas*) and palm oil (*Elaeis guineensis*)

Several researches have demonstrated the importance of bio-renewable fuels as efficient alternatives in reducing the contribution of fossil energy demand, global warming and its environmental effects. Jatropha and palm and biodiesel oils that differ in their compositions of fatty acids, oxidative stability and fluid dynamics properties have caught attention in Brazil and Peru in the diversification of raw materials for production of an optimized biodiesel from mixtures of these oils, with improved performance and higher oxidative resistance. In this study, conventional and ultrasonic assisted transesterification was applied to five binary mixtures of the pretreated jatropha and palm crude oils (9.1, 18.2, 28.6, 37.0 and 41.7% of jatropha oil) using ethanol and sodium hydroxide as the catalyst. In order to determine the best reaction conditions, the experimental design proposed by the response surface method was used, having as independent variables the proportion of jatropha and palm oils in the binary mixtures, the molar oil: ethanol ratio and the NaOH catalyst concentration. The best binary oil mixtures were: 37% of jatropha and 63% of palm (1 PM1,7P) and 28.6% of jatropha and 71.4% of palm (1 PM2,5P), both providing high yields of ethyl esters (greater than 96.6%) by either systems, with the difference that the ultrasound system required only 4 minutes. In addition, density, viscosity, pour point, cold filter plug-in point for 1PM1.7P obtained by ultrasound and oxidative stability for 1PM2.5P by ultrasound of the esters were within the ANP standards (2014). The binary mixture of crude jatropha and palm oils produced high levels of ethyl esters with improved fluid dynamics and oxidative stability characteristics.

Keywords: Biodiesel; Jatropha; Palm; Oil mixtures; Fluid properties

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. DETALHAMENTO DOS ESTUDOS DA RAZÃO MOLAR ETANOL/ÓLEO NA ETAPA DE ESTERIFICAÇÃO E DO TEMPO DE REAÇÃO NA ETAPA DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	57
FIGURA 2. FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES EXPERIMENTAIS DESENVOLVIDAS.....	58
FIGURA 3. REATOR E SONDA ULTRASSÔNICA NO BANHO TERMOSTATIZADO.	61
FIGURA 4. ÓLEOS BRUTOS DE PINHÃO MANSO (A) E PALMA (B).....	67
FIGURA 5. ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO DOS ÓLEOS BRUTOS E DAS MISTURAS BINÁRIAS DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA.	80
FIGURA 6. EFEITO DA RAZÃO MOLAR ETANOL/ÓLEO NA ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA SOBRE A REDUÇÃO DOS AGL DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA, SOB CONDIÇÕES FIXAS DE 1% H ₂ SO ₄ (M/M), 60 °C, 500 RPM POR 60 MIN.....	82
FIGURA 7. SEPARAÇÃO (A) E PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL (B).....	91
FIGURA 8. EFEITO DO TEMPO DE TRANSESTERIFICAÇÃO SOBRE O RENDIMENTO DA REAÇÃO E TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS SOB AS CONDIÇÕES REACIONAIS DO PONTO CENTRAL (MISTURA BINÁRIA DE ÓLEOS 1PM2,5P; 0,6% NaOH; RELAÇÃO MOLAR ÓLEO:ETANOL DE 1:10) A 60°C E 500 RPM.	92
FIGURA 9. EFEITO DO TEMPO DE TRANSESTERIFICAÇÃO SOBRE O RENDIMENTO DA REAÇÃO E TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS NAS CONDIÇÕES REACIONAIS DO PONTO CENTRAL (MISTURA BINÁRIA 1PM2,5P, 0,6% NaOH E RELAÇÃO MOLAR ÓLEO:ETANOL DE 1:10), APLICANDO ULTRASSOM DE 20 KHZ DE FREQUÊNCIA, AMPLITUDE 50% E 60% (ENSAIOS 14 E 15 MINUTOS) E CICLO 0,7.	93
FIGURA 10. REATOR COM A MASSA REACIONAL E SONDA ULTRASSÔNICA	94
FIGURA 11. REPOUSO DA MASSA REACIONAL SEM SEPARAÇÃO DE FASES (A) E FORMAÇÃO DE FASES COM A ADIÇÃO DE ÁGUA (B).....	95
FIGURA 12. FORMAÇÃO DE EMULSÃO NO LAVAGEM DO BIODIESEL.	96
FIGURA 13. POSSÍVEL PRESENÇA DE MONO OU DIGLICERÍDEOS JUNTO AO BIODIESEL.....	96
FIGURA 14. RENDIMENTOS DA REAÇÃO E DE ÉSTERES ETÍLICOS NO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO CONVENCIONAL.	97
FIGURA 15. RENDIMENTOS DA REAÇÃO E DE ÉSTERES ETÍLICOS NO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR SONDA ULTRASSÔNICA.....	98
FIGURA 16. COMPARAÇÃO DO RENDIMENTO DA REAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO CONVENCIONAL E ASSISTIDO POR SONDA ULTRASSÔNICA.....	99

FIGURA 17. COMPARAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS ENTRE OS PROCESSOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO CONVENCIONAL E ASSISTIDO POR SONDA ULTRASSÔNICA.	100
FIGURA 18. GRÁFICO DE PARETO COM OS EFEITOS DAS VARIÁVEIS E SUAS INTERAÇÕES SOBRE O TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS DAS MISTURAS BINÁRIAS DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA, PRODUZIDOS POR TRANSESTERIFICAÇÃO CONVENCIONAL.....	104
FIGURA 20. SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS E CURVAS DE CONTORNO EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS PRODUZIDOS POR TRANSESTERIFICAÇÃO CONVENCIONAL DESDE MISTURAS DE PINHÃO MANSO E PALMA, PARA RAZÃO MOLAR ÓLEO/ETANOL VERSUS PROPORÇÃO DE ÓLEOS PINHÃO MANSO/PALMA (A); PROPORÇÃO DOS ÓLEOS PINHÃO MANSO/PALMA VERSUS CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR (B) E RAZÃO MOLAR ÓLEO/ETANOL VERSUS CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR.....	110
FIGURA 21. GRÁFICO DE PARETO COM OS EFEITOS DAS VARIÁVEIS E SUAS INTERAÇÕES SOBRE O TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS DAS MISTURAS BINÁRIAS DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA, OBTIDOS PELO SISTEMA DE TRANSESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR SONDA ULTRASSÔNICA.	114
FIGURA 22. VALORES PREVISTOS PELO MODELO MATEMÁTICO E VALORES OBSERVADOS NO EXPERIMENTO PARA O TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS DAS MISTURAS DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA, OBTIDOS POR TRANSESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR SONDA ULTRASSÔNICA.	116
FIGURA 23. SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS E CURVAS DE CONTORNO EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS PRODUZIDOS POR TRANSESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR SONDA ULTRASSÔNICA DESDE MISTURAS DE PINHÃO MANSO E PALMA, PARA RAZÃO MOLAR ÓLEO/ETANOL VERSUS PROPORÇÃO DE ÓLEOS PINHÃO MANSO/PALMA (A); PROPORÇÃO DOS ÓLEOS PINHÃO MANSO/PALMA VERSUS CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR (B) E RAZÃO MOLAR ÓLEO/ETANOL VERSUS CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR.....	120
FIGURA 24. BODIESEIS DOS ENSAIOS 8 E 15 (US-F) DE TRANSESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR SONDA ULTRASSÔNICA E DO ENSAIO 15 (C-F) OBTIDA POR TRANSESTERIFICAÇÃO CONVENCIONAL.....	121

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PONTOS DE FUSÃO DE ALGUNS ÁCIDOS GRAXOS E ÉSTERES METÍLICOS ILUSTRANDO O EFEITO DO COMPRIMENTO DA CADEIA E INSATURAÇÃO.	25
TABELA 2. PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA	27
TABELA 3. PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO BIODIESEL DE PINHÃO MANSO E PALMA	44
TABELA 4. PROPORÇÕES DAS MISTURAS BINÁRIAS DE ÓLEO BRUTO DE PINHÃO MANSO NO ÓLEO BRUTO DE PALMA	48
TABELA 5. FATORES E NÍVEIS ADOTADOS NA ETAPA DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA CONVENCIONAL E ASSISTIDA POR ULTRASSOM.....	62
TABELA 6. MATRIZ DO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAIS - 2^3 PARA O BIODIESEL ETÍLICO DAS MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO E PALMA	63
TABELA 7. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA.....	68
TABELA 8. PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DOS ÓLEOS BRUTOS DE PINHÃO MANSO E PALMA.....	75
TABELA 9. VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS (%) DAS MISTURAS BINÁRIAS DOS ÓLEOS BRUTOS DE PINHÃO MANSO-INIA E PALMA.....	77
TABELA 10. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS MISTURAS BINÁRIAS DOS ÓLEOS BRUTOS DE PINHÃO MANSO-INIA E PALMA.....	78
TABELA 11. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS MISTURAS BINÁRIAS DOS ÓLEOS BRUTOS DE PINHÃO MANSO-VERDAL E PALMA.....	79
TABELA 12. AGL FINAL DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA, ESTERIFICADOS EM DIFERENTES RAZÕES MOLARES DE ÁLCOOL/ÓLEO.	81
TABELA 13. TESTES DE DESACIDIFICAÇÃO DOS ÓLEOS BRUTOS DE PINHÃO MANSO E PALMA.	84
TABELA 14. FRAÇÕES NA DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA ¹	85
TABELA 15. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS MISTURAS BINÁRIAS ESTERIFICADAS DOS ÓLEOS BRUTOS DE PINHÃO MANSO E PALMA.	86
TABELA 16. ENSAIOS PRELIMINARES DE TRANSESTERIFICAÇÃO CONVENCIONAL.	89
TABELA 17. ARRANJO DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL E RESPOSTAS NO SISTEMA DE TRANSESTERIFICAÇÃO CONVENCIONAL.....	101
TABELA 18. ESTIMATIVA DOS EFEITOS PRINCIPAIS DAS VARIÁVEIS EXPLANATÓRIAS (NO APLICATIVO STATISTICA13) SOBRE O TEOR EM ÉSTERES ETÍLICOS (%) DAS MISTURAS DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA, OBTIDOS PELO SISTEMA DE TRANSESTERIFICAÇÃO CONVENCIONAL.....	103

TABELA 19. COEFICIENTES DE REGRESSÃO DOS EFEITOS SIGNIFICATIVOS PARA O TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS DAS MISTURAS BINÁRIAS DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA, PRODUZIDOS POR TRANSESTERIFICAÇÃO CONVENCIONAL.....	105
TABELA 20. ANOVA REORGANIZADA PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO CONVENCIONAL DA MISTURA DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA.	106
TABELA 21. ARRANJO DO DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL E RESPOSTAS NO SISTEMA DE TRANSESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM.....	111
TABELA 22. ESTIMATIVA DOS EFEITOS PRINCIPAIS DAS VARIÁVEIS EXPLANATÓRIAS (NO APLICATIVO STATISTICA13) SOBRE O TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS (%) DAS MISTURAS BINÁRIAS DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA, OBTIDOS PELO SISTEMA DE TRANSESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR SONDA ULTRASSÔNICA.	113
TABELA 23. COEFICIENTES DE REGRESSÃO DOS EFEITOS SIGNIFICATIVOS PARA O TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS DAS MISTURAS BINÁRIAS DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA, OBTIDOS PELO SISTEMA DE TRANSESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR SONDA ULTRASSÔNICA.	115
TABELA 24. ANOVA REORGANIZADA PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM DE SONDA DA MISTURA BINÁRIA DOS ÓLEOS DE PINHÃO MANSO E PALMA.....	115
TABELA 25. CARACTERIZAÇÃO DOS BODIESEIS OBTIDOS COM AS MELHORES CONDIÇÕES REACIONAIS DO SISTEMA CONVENCIONAL E ASSISTIDO POR ULTRASSOM.....	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	Ácidos Graxos Livres
AGS	Ácidos Graxos Saturados
AGI	Ácidos Graxos Insaturados
ANP	Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemists' Society
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DG	Diglicerídeos ou Diacilglicerídeos
EEAG	Ésteres etílicos de ácidos graxos
EMAG	Ésteres metílicos de ácidos graxos
EM	Energía y Minas
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
IA	Índice de Acidez
IS	Índice de Saponificação
II	Índice de Iodo
IICA	Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura
INIA	Instituto Nacional de Innovación Agraria
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IP	Índice de Peróxido
m/m	Proporção mássica de uma substância em relação a outra
v/v	Proporção volumétrica de uma substância em relação a outra
v/m	Proporção volume de uma substância em relação a massa da outra
M	Massa molar média
MG	Monoglicerídeos ou Monoacilglicerídeos
MINAM	Ministerio del Ambiente
PN	Ponto de névoa
PF	Ponto de fluidez
PEFF	Ponto de entupimento de filtro a frio
OPB	Óleo de palma bruto
OPMB	Óleo de pinhão manso bruto

PI	Período de indução
PROCITROPICOS	Programa Cooperativo de Investigación, Desarrollo e Innovación Agrícola para los Trópicos Suramericanos
REN21	Renewable Energy Policy Network for the 21st Century
STC	Sistema de transesterificação convencional
STAU	Sistema de transesterificação assistido por ultrassom

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis biorenováveis, dentre eles, o biodiesel, vêm sendo estudados com muita atenção por serem alternativas eficientes na contribuição da redução da demanda de energia fóssil, e também pelo potencial de aquecimento global e seus efeitos ambientais. Entre estes se encontra o biodiesel proveniente dos óleos de pinhão manso e de palma (dendê).

Portanto, a produção de biocombustíveis no mundo vem crescendo a cada ano, em 2015 se registraram 2,8 % de acréscimo na produção em relação a 2014 e com políticas mandatórias para biocombustíveis em 66 países segundo a Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21, 2016). No caso do biodiesel, além da crescente adoção do seu uso, a progressão da proporção de biodiesel na mistura com o diesel fóssil também aumenta; o Brasil atualmente obedece à adição obrigatória, em volume, de biodiesel ao óleo diesel de 8% (B8) com Resolução N° 3, de 7 de abril de 2016 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE, 2016) e no Perú, 5% (B5) aplicado com Decreto Supremo N° 021-2007 – EM (Energía y Minas [EM], 2007).

Brasil é o segundo país no mundo na produção de biodiesel (REN21, 2016) com 3,9 bilhões de litros produzidos em 2015 provenientes principalmente do óleo da soja (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis [ANP], 2016). No Perú, as principais usinas de biodiesel foram fechadas no período 2014 - 2016, e a produção (principalmente a partir do óleo de palma) foi retomada em 2017 como resultado de uma lei antidumping e compensatória aplicada ao biodiesel argentino importado (principal fornecedor de B100) (Nolte, Luxbacher, & Bean, 2016; FAS Lima & Bean, 2017).

O biodiesel é usado principalmente em transporte (REN21, 2016) e para satisfazer a demanda presente (no caso de Perú) e futura (para o Brasil), é necessário, além do aumento da produção, a diversificação das matérias-primas, para a obtenção de um biodiesel de melhores características fluidodinâmicas. Brasil e Perú têm regiões e temporadas frias e precisam de um biodiesel de desempenho eficiente, com boas propriedades de fluxo sob baixas temperaturas (Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura [IICA], 2007; Sarin, Sharma, Sinharay, & Malhotra, 2007).

Palma e pinhão manso são fontes vegetais de elevados teores de óleo (Melo, 2007; Silva, 2006; Silveira, 2012) e que podem ser utilizados para a produção de biodiesel em

grande escala. Perú e Brasil têm extensas áreas desflorestadas e degradadas; no Perú ainda continuam desmatando a uma taxa de 103.819 ha/ano (Ministerio del Ambiente [MINAM], 2015). No caso do Brasil, na Amazônia Legal se registraram 620.700 novos hectares de desflorestamento em 2015 (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais [INPE], 2016). Isto faz com que as culturas de palma e pinhão manso sejam de interesse comum para recuperar parte destas áreas, associado ao interesse como culturas produtoras de energia limpa ou agro-energéticas.

A cultura de pinhão manso é pouco exigente em água, de rápida adaptação em regiões semiáridas, e de alto rendimento em óleo não comestível, e junto com a cultura da palma, estão sendo continuamente estudadas pelo Instituto Nacional de Innovación Agraria no Perú (INIA, 2017) através do Programa Nacional de Innovación Agraria en Cultivos Agroindustriales. Semelhantemente, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa, 2017) e o Programa Cooperativo de Investigación, Desarrollo e Innovación Agrícola para los Trópicos Suramericanos (PROCITROPICOS, 2015) através da rede Agroenergia, além de universidades e instituições de pesquisa, desenvolvem ações conjuntas como pesquisas de melhoramento genético, nutrição mineral e adubação, tecnologia de colheita, pós-colheita e qualidade, desenvolvimento de processos industriais e utilização de coprodutos.

O pinhão manso é uma oleaginosa perene com potencial uso para a produção de biocombustíveis em diversas regiões do território brasileiro. Nesse horizonte, dentro dos 10 melhores genótipos, a cultura de pinhão manso alcançou um rendimento de grãos/óleo-potencial de 9.895/3.400 kg óleo/há-ano (Laviola, Alves, & Rocha, 2013), o que seria superado unicamente pela palma que alcança entre 4.000 a 6.750 kg óleo/há-ano (Silva, 2006; Laviola, 2015).

O pinhão manso apresenta como principal vantagem para um biodiesel de boas propriedades fluidodinâmicas, a composição do óleo, contendo entre 70,9% e 80,08% em ácidos graxos insaturados (AGI), compostos principalmente por ácidos oléico (33,8% até 40,3%) e linoléico (35,3% até 40,0%) (Melo, 2007; Deng, Fang, & Liu 2010; Carvalho, 2011; Silveira, 2012). No entanto, o grau de insaturação presente é motivo de preocupação devido à maior reatividade e à decorrente instabilidade oxidativa pela presença e pela proximidade das duplas ligações (Regitano-d'Arce, 2006a). Assim, consequentemente, os óleos insaturados geram uma perda de estabilidade oxidativa no biodiesel, o que é indesejável,

porque culmina com o aumento da viscosidade do produto e conduz à formação de compostos insolúveis que podem obstruir as linhas de combustível e bombas (Knothe, 2007; Sarin et al., 2007). Ao contrário, o óleo de palma é mais resistente à oxidação devido ao alto teor em ácidos graxos saturados (AGS) (Sarin et al., 2007; Mekhilef, Siga, & Saidur, 2011). Porém, esta característica distinta na composição de ácidos graxos do óleo de palma, entre 50,3% e 51,9% de saturados e 48,1% a 49,7% de insaturados (García de Sotero et al., 2008; Carvalho, 2011; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi et al., 2014; Almeida, García-Moreno, Guadix, & Guadix, 2015) leva o biodiesel à cristalização em baixas temperaturas e consequentemente provoca um desempenho deficiente (Sarin et al., 2007; Mekhilef et al., 2011). Por outro lado, um único trabalho que reporta sobre a mistura do biodiesel de pinhão manso com o éster metílico de palma (Sarin et al., 2007) demonstrou uma composição global de melhores propriedades à baixa temperatura, assim como uma boa estabilidade oxidativa.

Deste modo, a produção do biodiesel precisa ser analisada não só pelo rendimento em ésteres etílicos ou metílicos em menores tempos de reação, como também, por suas propriedades de viscosidade, estabilidade oxidativa e propriedades de fluxo a frio (Sarin et al., 2007), que dependem da composição do óleo empregado. Na etapa de transesterificação, a aplicação do ultrassom combinada com agitação e aquecimento são técnicas conhecidas pela eficiência, não só para estabelecer o contato estreito entre as duas fases imiscíveis na reação de triacilgliceróis e álcool, mas também na redução de tempo de reação e energia necessárias para atingir rendimentos semelhantes à transesterificação convencional (Hanh et al., 2008; Brito, 2011; Kumar, Kumar, Poonam, Johari, & Singh, 2011; Machado, 2013; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi et al., 2014). Geralmente o uso de ultrassom substitui a agitação e o aquecimento necessários para a transesterificação, apesar de que isso pode não ser suficiente dependendo da composição do óleo (Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi et al., 2014).

Levando em conta, que na produção de biodiesel, os ácidos graxos são os que influenciam as condições e o tempo de reação assim como as propriedades finais do biodiesel; uma combinação de matérias-primas como o pinhão manso e a palma que possuem óleos com diferenciada composição em ácidos graxos, pode superar as desvantagens individuais, ao produzir um biodiesel com desempenho melhorado e de maior

resistência oxidativa, em função das variações das condições climáticas, além de otimizar o processo de transesterificação por sonicação.

Deste modo, este trabalho teve como objetivo principal avaliar o rendimento de ésteres etílicos, as propriedades fluidodinâmicas e a estabilidade oxidativa de misturas binárias dos óleos brutos de pinhão manso e palma, aplicando a esterificação ácida como pré-tratamento e ultrassom por sonda para melhorar a interação óleo-etanol e acelerar a reação de transesterificação alcalina. As melhores condições de reação foram determinadas seguindo o delineamento experimental proposto pelo método de superfície de resposta utilizando como variáveis independentes a razão entre as misturas binárias dos óleos de pinhão manso e palma, razão molar óleo:etanol e concentração do catalisador alcalino.

Tomando por base essas premissas, o objetivo global do trabalho foi alcançado mediante a consecução dos seguintes objetivos específicos:

- a) Avaliar o rendimento de ésteres etílicos produzidos pelos sistemas de transesterificação convencional (STC) e assistido por ultrassom (STAU).
- b) Avaliar as propriedades fluidodinâmicas como viscosidade, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio, das melhores condições de transesterificação.
- c) Determinar a estabilidade oxidativa das melhores condições de transesterificação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel

O biodiesel é um combustível líquido com potencial de menor impacto negativo, similar ao diesel nas propriedades de combustão (Sarin et al., 2007), produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal ou óleos de cozinha reciclados por transesterificação com álcoois de cadeia curta (Hanh, Dong, Okitsu, Nishimura, & Maeda, 2009; Silva, Sanaiotti, Lanza, Meirelles, & Batista, 2010). O biodiesel é um combustível biodegradável e não tóxico; livre de enxofre (Hameed, Lai, & Chin, 2009).

Os óleos vegetais por sua parte apresentam várias vantagens para uso como combustíveis tais como elevado poder calorífico, ausência de enxofre em suas composições e origem renovável (Brasilino, 2010). Contudo seu uso direto como combustível para motores se torna inviável em função da elevada densidade e viscosidade e a baixa volatilidade, especialmente gorduras e óleos animais (Pinto et al., 2005). Assim, o óleo vegetal para o uso como combustível deve preferencialmente ser transesterificado utilizando álcool de cadeia curta (Silva et al., 2010; Borges, 2014) para reduzir principalmente sua viscosidade e o depósito de detritos da sua combustão.

Em geral a transesterificação de óleo vegetal é realizada com álcool de baixo peso molecular, tal como metanol ou etanol na presença de catalisador (Knothe, 2007; Hameed, Lai, & Chin, 2009; Souza, Victoria, Joly, & Verdade, 2015). Na indústria, o biodiesel é produzido principalmente usando catalisador alcalino e metanol em uma reação homogênea (Souza et al., 2015).

Assim, o biodiesel aparece como um combustível alternativo ao diesel derivado de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos de fritura usados e que consiste em grande parte de ésteres monoalquílicos (Knothe, 2007; Mekhilef et al., 2011). Deste modo a ANP (2014), define com amplitude o biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, atendendo às especificações do Regulamento Técnico ANP nº 3/2014. A ANP (2016) preconiza que o diesel comercializado no Brasil contenha uma mistura de biodiesel produzido a partir de plantas oleaginosas como soja, algodão, palma, mamona, girassol e canola, bem como de gordura

animal e óleos residuais de fritura. A soja é a matéria-prima mais importante dada a sua grande produção (ANP, 2016), cultura que tem uma cadeia produtiva já estabelecida no Brasil (Leite, 2012) e de baixo custo.

2.1.1. Vantagens do biodiesel

Dentre as principais vantagens do biodiesel se encontram a maior lubricidade que o diesel fóssil, prolongando a vida útil dos motores, o ponto de inflamação maior (100 °C) que garante o transporte e armazenagem seguros e, praticamente não contém enxofre, que gera SO₂ (dióxido de enxofre), um gás que contribui significativamente para a poluição ambiental (IICA, 2007; IICA, 2010). O biodiesel tem benefícios substanciais de carbono e melhor relação entre a energia consumida e a energia produzida do que qualquer combustível líquido (Mekhilef et al., 2011).

Assim, o biodiesel está sendo usado em vários países, 66 registrados em 2015, principalmente em transporte (REN21, 2016) com o objetivo de reduzir a poluição do ar e a dependência de combustíveis fósseis (Sarin et al., 2007).

2.2. Matérias-primas para o biodiesel

Segundo Leite (2012), o Brasil com suas dimensões continentais e regiões edafoclimáticas variadas, é capaz de produzir uma gama grande de culturas oleaginosas, inclusive não comestíveis, que podem vir a integrar a cadeia de produção do biodiesel.

O biodiesel pode ser obtido a partir de uma variedade de matérias-primas como óleos vegetais, comestíveis ou não, de soja, palma, algodão, amendoim, canola, colza, milho, girassol, gergelim, nabo-forrageiro, pinhão manso, mamona, gorduras de origem animal (bovina, frango e porco) ou óleo residual de cozinha (Sarin et al., 2007; Mekhilef et al., 2011; ANP, 2016; REN21, 2016).

Em relação ao teor de óleo, o pinhão manso contém 15,6% até 53,3% nas sementes secas (Correia, 2009; Silveira, 2012; Garay, Hidalgo, Alegría, & Mendieta, 2012; Santos et al., 2012) e a palma entre 38,48% e 43,61% presente no mesocarpo do fruto fresco (Silva, 2006).

2.2.1. Potencialidade das culturas de pinhão manso e palma

Na região amazônica do Perú, a palma é a principal cultura oleaginosa com um amplo potencial de crescimento (Ocrospoma, 2008; Ministerio de Agricultura [MINAG], 2012; Palmas, 2013). A produção de palma atende em parte à demanda peruana de óleos e gorduras (MINAG, 2012; Palmas, 2013). Em 2012, o Perú registrou uma área plantada de 57.752 ha e segundo o Plan Nacional de Palma – 2001, uma área potencial de 1.135.000 ha (MINAG, 2012). No caso de pinhão manso, na região San Martín, Perú, se encontram as maiores áreas, 840 ha com previsão de chegar a 368.370 ha (Programa de Biocombustibles de la Región San Martín [PROBIOSAM], 2013). Já no Brasil, a estimativa de área plantada de palma em 2015 foi de 230.000 ha com potencial de expansão para 7 milhões de ha, de acordo com o Zoneamento Agroecológico elaborado pela Embrapa (ABIOVE, APROBIO, & UBRABIO, 2016). Esse enorme potencial para a produção de óleo de palma se concentra na Bahia e na região amazônica, especialmente nos estados do Pará, Amapá e Amazonas, e direcionado para as áreas ilegalmente desflorestadas. Dada as condições climáticas e a disponibilidade de mão de obra, provavelmente o Brasil se tornaria um dos maiores produtores mundiais de óleo de palma (César & Batalha, 2013; Kuss, Kuss, Rosa, Aranda, & Cruz, 2015).

Segundo Leite (2012), o pinhão manso e a palma são plantas com capacidade de produzir de duas a oito vezes mais óleo do que a soja por uma dada área. Entre os rendimentos de diversas culturas oleaginosas no Brasil se reportam dados sobre a palma de 432 até 7.477 L/há de óleo, e pinhão manso de 890 até 3.400 L/ha de óleo potencial como os de maiores rendimentos, em ambas as culturas varia o rendimento em função do material genético e da idade (Silva, 2006; Laviola, 2015; Antonini, Veloso, & Malaquias, 2015).

2.2.2. Óleos e gorduras vegetais

Os óleos vegetais contêm diferentes tipos e várias concentrações de ácidos graxos. Estes ácidos graxos contêm número de átomos de carbono diferentes nas moléculas que compreendem diferentes ligações simples, dupla e tripla na cadeia molecular (Noipin & Kumar, 2015). Os óleos são particularmente comuns em sementes onde a energia armazenada ajuda as mudas durante a germinação (Stavarache, Vinatoru, & Maeda, 2007).

Assim, óleos vegetais brutos são principalmente triacilgliceróis (90% para 98%) juntamente com alguns ácidos livres e mono e diacilglicerídeos (Gunstone, 2005; Scrimgeour, 2005; Agarwal & Agarwal, 2007). Os glicerídeos são quimicamente definidos como produtos da reação de esterificação de uma molécula de glicerol (glicerina) com até três moléculas de ácidos graxos (triacilgliceróis) (Regitano-d'Arce, 2006a). Quando se trata dos óleos brutos, estes contêm quantidades variáveis de outros componentes tais como fosfolipídios, esteróis livres e esterificados, álcoois triterpênicos, tocoferóis e tocotrienóis, carotenos, clorofilas e outras matérias corantes e hidrocarbonetos, bem como traços de metais, produtos de oxidação e compostos voláteis (Gunstone, 2005).

Os ácidos graxos são na sua maioria, ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia linear. A definição mais ampla inclui todos os comprimentos de cadeia, mas a maioria dos ácidos graxos naturais apresenta de 4C a 22C, sendo os isômeros de C18 os mais comumente encontrados nos óleos vegetais (Scrimgeour, 2005). Assim, os óleos vegetais têm uma densidade energética comparável, índice de cetano, calor de vaporização e relação estequiométrica ar/combustível com o diesel mineral (Agarwal & Agarwal, 2007).

A maioria das matérias graxas derivadas de fontes vegetais são líquidas, refletindo a natureza insaturada de seus ácidos componentes. As poucas que são sólidas ou pastosas (isto é, têm pontos de fusão acima da temperatura ambiente) apresentam um equilíbrio diferente entre ácidos graxos saturados e insaturados (Gunstone, 2005). Os óleos vegetais comestíveis que são líquidos à temperatura ambiente geralmente contêm altos níveis de ácidos graxos poli-insaturados com ponto de fusão muito abaixo da temperatura ambiente.

O ponto de fusão aumenta com o comprimento da cadeia e diminui com o aumento do nível da insaturação (Tabela 1) (Scrimgeour, 2005). O elevado peso molecular da estrutura do triglicerídeo faz com que a volatilidade do óleo seja baixa, com faixa estreita de variação da viscosidade com a temperatura, o que limita o seu uso, especialmente a temperaturas mais baixas (Erhan, 2005). Assim, os óleos vegetais por apresentarem alto valor de viscosidade que o óleo diesel à mesma temperatura, trazem como consequência, a má atomização nas injeções (Almeida, Belchior, Nascimento, Vieira, & Fleury, 2002).

Outra característica importante é a presença das duplas ligações entre os carbonos (C=C), pois são sítios ativos para muitas reações, dentre elas a oxidação do óleo, resultando no acréscimo da corrosão, viscosidade e volatilidade (Erhan, 2005). Quanto maior for o grau de insaturação do ácido graxo componente do triglicerídeo (oléico, linoléico e linolênico),

maior será a suscetibilidade à oxidação (Erhan, 2005; Regitano-d'Arce, 2006b). Sabe-se que os óleos vegetais altamente oleicos apresentam melhores desempenhos que os óleos vegetais mais insaturados em termos de estabilidade térmica e oxidativa (Erhan, 2005). Contudo, a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais é um dos problemas mais críticos na maioria das aplicações, isso porque a auto-oxidação pode ser ativada pelo calor, luz, temperatura dentre outros; e está diretamente relacionada com a vida útil do óleo. Portanto, a estabilidade oxidativa dos óleos pode ser um fator limitante na escolha do óleo para obtenção de biodiesel dentro os parâmetros desejados (Sangaletti, 2012).

Portanto, resulta muito importante a determinação do perfil dos ácidos graxos, para avaliar as propriedades físicas e químicas dos óleos vegetais (Erhan, 2005).

Tabela 1. Pontos de fusão de alguns ácidos graxos e ésteres metílicos ilustrando o efeito do comprimento da cadeia e insaturação.

Ácido graxo	Ponto de fusão °C	
	Ácido Graxo	Éster metílico
16:0	62,9	30,7
17:0	61,3	29,7
18:0	70,1	37,8
18:1 9c	16,3	13,4
18:1 9t	-	45,0
18:2 9c 12c	-5,0	-
18:2 9t 12t	-	29,0
19:0	69,4	38,5
20:0	76,1	46,4

Fonte: Greyt & Kellens (2005); Scrimgeour (2005); Scrimgeour & Harwood (2007)
c: cis, t: trans

2.2.3. Propriedades físico-químicas dos óleos de palma e pinhão manso

O óleo de palma possui aproximadamente entre 48,1% e 48,5% de AGI (García de Sotero et al., 2008; Carvalho, 2011; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi, et al., 2014), diferentemente do óleo de pinhão manso que apresenta maior concentração, entre 72,72%

e 79,5% (Melo, 2007; Akbar, Yaakob, Kamarudin, Ismail, & Salimon, 2009; Deng et al., 2010; Silveira, 2012).

Com relação aos ácidos graxos predominantes, Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi, et al. (2014) encontraram o palmítico (C16:0) e o oléico (C18:1) como os ácidos presentes no óleo de palma em maior concentração, 45,5% e 38%, respectivamente. Já no óleo de pinhão manso, Melo (2007) e Silveira (2012) detectaram os ácidos oléico e linoléico (C18:2) com concentrações de 39,7% e 38,7% respectivamente.

A presença e a quantidade dos ácidos graxos de cadeia longa, possivelmente influenciam na massa específica, de modo que os valores são mais altos (Tabela 2) no óleo de pinhão manso, entre 903 e 918 kg/m³ (Melo, 2007; Akbar et al., 2009; Deng et al., 2010; Kumar, Kumar, Poonam, & Singh, 2010b).

2.2.4. Propriedades de fluxo dos óleos de pinhão manso e palma

Os altos valores encontrados para o ponto de fusão, viscosidade, ponto de fluidez e ponto de névoa do óleo de palma estão ligadas ao seu elevado conteúdo de AGS, como se comprova na comparação com o óleo de pinhão manso com maior presença dos AGI (Tabela 2).

A variação dos valores encontrados na literatura para a viscosidade dos óleos é ampla, pois é influenciada não somente pela composição dos AGS/AGI, como também pelo fracionamento e grau de refino. Essas condições afetam o ponto de fusão, a fluidez e o tipo de fluido, que, por sua vez, são influenciados pela temperatura de determinação da viscosidade, principalmente quando se trata do óleo de palma (Tabela 2). Assim, a viscosidade do óleo proveniente da palma determinada a 40 °C variou entre 36,8 e 56,1 mm²/s, a 50 °C de 35,91 mm²/s e a 60 °C de 11,45 mm²/s até 20,07 mm²/s quando se tratava de óleo bruto, degomado e pré-esterificado (Almeida et al., 2002; Avellaneda, 2010; Carvalho, 2011; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi, et al., 2014; Almeida et al., 2015; Verma, Sharma, & Dwivedi, 2016).

Dessa maneira, quando o óleo bruto de palma brasileiro foi avaliado como combustível alternativo em motores diesel, apresentou uma má atomização, gerou depósitos de carbono, entupiu as tubulações de combustível e impediu o início do motor em baixas temperaturas (Almeida et al., 2002). Em geral, os óleos vegetais apresentam altos

valores de viscosidade e baixa volatilidade quando comparados com o diesel à mesma temperatura e, conseqüentemente baixa atomização nas injeções em motores (Almeida et al., 2002; Agarwal & Agarwal, 2007).

Tabela 2. Principais propriedades dos óleos de pinhão manso e palma

Característica	Valores	Óleo	Referência
Σ AGS (%)	19,9 - 21,8	Pinhão manso	Melo, 2007; Akbar et al., 2009; Deng et al., 2010; Carvalho, 2011; Silveira, 2012.
	51,17 – 51,9	Palma	García de Sotero et al., 2008; Carvalho, 2011; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi, et al., 2014.
Σ AGI (%)	72,72 – 79,5	Pinhão manso	Melo, 2007; Akbar et al., 2009; Deng et al., 2010; Silveira, 2012.
	48, 1 – 48,5	Palma	García de Sotero et al., 2008; Carvalho, 2011; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi, et al., 2014.
Densidade (kg/m ³)	912 – 918 (15 °C)	Pinhão manso	Melo, 2007; Akbar et al., 2009; Deng et al., 2010; Kumar et al., 2010b.
	903 - 914,4 (20 °C)		
	866 (15 °C) 910,2 (20 °C) 919 (40 °C)	Palma	Almeida et al., 2002; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi et al., 2014; Verma et al., 2016.
Viscosidade Cinemática (mm ² /s), 40 °C	27,4 - 35,98	Pinhão manso	Melo, 2007; Agarwal & Agarwal, 2007; Deng et al., 2010; Kumar et al., 2010b; Carvalho, 2011
	36,80 – 56,1 35,91 (50 °C) 20,07 (60 °C)	Palma	Almeida et al., 2002; Avellaneda, 2010; Carvalho, 2011; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi, et al., 2014; V. F. de Almeida et al., 2015; Verma et al., 2016; El-Araby, Amin, El Morsi, El-Ibiari, & El-Diwani, (no prelo).
Ponto de fusão (°C)	35-38	Palma	Benjumea, Agudelo, & Cano, 2004; Gunstone et al., 2007
Ponto de fluidez (°C)	(-2) – (4)	Pinhão manso	Agarwal & Agarwal, 2007; Deng et al., 2010.
	23,6	Palma	Verma et al., 2016
Ponto de névoa (°C)	9	Pinhão manso	Agarwal & Agarwal, 2007
	25,2	Palma	Verma et al., 2016

2.3. Desacidificação dos óleos vegetais

Geralmente os óleos vegetais brutos apresentam algum nível de acidez devido à presença dos ácidos graxos livres (AGL), porém a quantificação, remoção ou redução dos AGL é importante para a qualidade do óleo como matéria-prima para a indústria. Assim, a desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido tem-se mostrado como rota alternativa na obtenção de óleos vegetais com teores aceitáveis de AGL, e as razões de sua utilização são o baixo consumo de energia, temperatura ambiente e pressão atmosférica (Navarro, Navarro, Bertevello, & Tambourgi, 2007). Quando comparado ao refino químico este método tem as vantagens de minimizar a perda de óleo neutro e preservar compostos nutracêuticos originalmente presentes nos óleos brutos (Navarro et al., 2007; Silva et al., 2011). O refino químico é responsável por grandes perdas de óleo neutro no sabão depois da neutralização alcalina (Gonçalves & Meirelles, 2004).

A extração líquido-líquido é um processo de separação que tira vantagem das solubilidades relativas dos solutos em solventes imiscíveis (Gonçalves & Meirelles, 2004). Assim, a desacidificação é conduzida levando o óleo a solubilizar-se em álcool de cadeia curta (geralmente etanol) em presença de uma quantidade mínima de água, que facilita a separação de fases e a maior seletividade e extração dos AGL, com uma ligeira perda de óleo neutro (Gonçalves & Meirelles, 2004; Silva et al., 2010).

Por outro lado, quando o óleo é destinado à produção de biodiesel e este contém uma elevada quantidade de AGL, vários estudos reportam na literatura que a reação de esterificação é utilizada como etapa de pré-tratamento, para uma eficiente reação de transesterificação.

2.4. Esterificação de ácidos graxos

A transesterificação catalisada por ácido-base em duas etapas (Berchmans & Hirata, 2008; Deng et al., 2010; Hayyan et al., 2011; Bojan & Durairaj, 2012; Machado, 2013) ocorre, primeiramente, da esterificação ácida realizada para a conversão dos AGL, que é principalmente um processo de pré-tratamento para reduzir a acidez do óleo (Berchmans & Hirata, 2008; Deng et al., 2010).

Deste modo, a esterificação é uma subcategoria da transesterificação e requer ácidos carboxílicos (ácidos graxos) e álcoois (Vyas, Verma, & Subrahmanyam, 2010) em que o hidrogênio ionizável do ácido graxo é substituído por um grupamento alcoólico (Regitano-d'Arce, 2006a). Portanto, a esterificação de ácidos graxos com álcoois (reação que obedece a uma estequiometria de um mol de álcool para cada mol de ácido graxo) é obtida comercialmente usando-se catalisadores ácidos, como sulfúrico, clorídrico, fosfórico, sulfônico e p-toluenossulfônico (Aranda, Santos, Tapanes, Ramos, & Antunes, 2008; Deng et al., 2010).

Em relação aos álcoois, a reação de esterificação é conduzida geralmente com aqueles de cadeia curta, sendo o metanol e o etanol os mais utilizados. A reação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éster) (Aranda et al., 2008). Dessa forma, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se usar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água (Berchmans & Hirata, 2008); ou utilizar em excesso de um dos reagentes, como o álcool (Zhou, Konar, & Boocock, 2003).

Uma vantagem da catálise ácida sobre a catálise básica é que seu desempenho na reação de transesterificação não é afetado pela presença de ácidos graxos livres na matéria-prima. Assim, os catalisadores ácidos podem simultaneamente catalisar a esterificação e a transesterificação. Porém, esses catalisadores podem produzir biodieseis diretamente de matérias-primas de baixo custo, geralmente associadas a altas concentrações de ácidos graxos livres (Moraes, 2010).

A catálise ácida é uma alternativa tecnológica importante para esterificar os AGL presentes nos óleos, apesar de ser uma reação lenta e na ausência de ácidos fortes (Vyas et al., 2010), quando comparada à reação de transesterificação alcalina (Berchmans & Hirata, 2008). A reação homogênea catalisada por ácido é cerca de 4000 vezes mais lenta do que a reação catalisada por base homogênea, contudo, o desempenho do catalisador ácido não é fortemente afetado pela presença de AGLs na matéria-prima (Vyas et al., 2010).

A taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da maneira como a reação será conduzida, bem como das condições do processo (Machado, 2013). Assim, a reação da esterificação será influenciada por vários fatores que incluem a qualidade da matéria-prima em relação ao teor de AGL e à presença de água (Berchmans & Hirata, 2008; Aranda et al., 2008; Machado, 2013), razão molar álcool/ácido graxo, tipo e

concentração de catalisador, temperatura e tempo de reação (Berchmans & Hirata, 2008; Bojan & Durairaj, 2012; Machado, 2013).

No processo de produção de biodiesel a catálise ácida para esterificação dos AGL nos óleos e gorduras, é aplicada como pré-tratamento para uma catálise básica que evita a formação de sabões e emulsões (Brasilino, 2010) e aumenta o rendimento da reação (Tiwari, Kumar, & Raheman, 2007; Berchmans & Hirata, 2008; Hayyan et al., 2011; Worapun, Pianthong, & Thaiyasuit, 2012a; Bojan & Durairaj, 2012; Huerga, Zanuttini, Gross, & Querini, 2014).

2.4.1. Esterificação de óleos de pinhão manso e palma

Na literatura existem várias experiências de esterificação de óleos com elevados teores de AGL (Tiwari et al., 2007; Berchmans & Hirata, 2008; Völz, 2009; Hayyan et al., 2011; Goyal, Sharma, & Jain, 2012; Machado, 2013; Choudhury, Srivastava, & Moholkar, 2014; Yusup, Bokhari, Chuah, & Ahmad, 2015). É comum no processo com o óleo de pinhão manso, que geralmente apresenta elevado teor de AGL, evitar o uso de catalisador alcalino, devido à formação de sais de ácidos graxos (sabão), que dificultam a separação de fases de ésteres metílicos e glicerina. Por isso, um método alternativo é a utilização de catálise ácida para inicialmente esterificar os ácidos graxos livres (Berchmans & Hirata, 2008; Deng et al., 2010; Bojan & Durairaj, 2012; Goyal et al., 2012).

Berchmans e Hirata (2008) obtiveram biodiesel com teor final de 90% de ésteres metílicos a partir de óleo de pinhão manso com 15% AGL, a qual foi reduzida a menos de 1% AGL, empregando o pré-tratamento de esterificação, sob as condições de razão metanol/óleo de 0,60 m/m, 1% H_2SO_4 m/m e um tempo de reação de 60 minutos a 50 °C. Em outro estudo encontraram a combinação ótima para reduzir os AGL do óleo de pinhão manso de 14% AGL a menos de 1% AGL com 1,43% v/v de H_2SO_4 , 0,28 v/v razão metanol/óleo com um tempo de reação de 88 minutos a 60 °C. Com este pré-tratamento, a reação de transesterificação alcalina alcançou um rendimento médio em biodiesel superior a 99% (Tiwari et al., 2007).

Deng et al. (2010) trabalharam em reator ultrassônico em duas etapas com esterificação ácida e transesterificação alcalina, para obter biodiesel a partir do óleo de pinhão manso. A condição ótima na etapa de esterificação que reduziu a acidez de 10,45 mg

KOH/g óleo a 1,2 mg KOH/g óleo foi de 1 hora de reação a 60 °C, com 4% de H₂SO₄ (v/v) e uma razão de 40% metanol/óleo (v/v). Ao final após da transesterificação alcalina foi obtido 96,4% de biodiesel com 0,32 mg KOH/g de acidez num tempo total de processo de 1,5 hora.

Por outro lado, Worapun et al. (2012a) utilizaram a catálise ácida como pré-tratamento para a produção de biodiesel a partir de óleo bruto de palma. Neste tratamento reduziram os AGL desde 6% até 2% utilizando uma razão molar metanol para óleo de 6:1, 3% em massa de H₂SO₄ e 30 minutos de irradiação ultrassônica à temperatura ambiente (30 °C). Com a mesma finalidade, usando uma mistura de óleo de palma bruto não degomado com 8 – 12% de AGL, Jansri, Ratanawilai, Allen, & Prateepchaikul (2011) aplicaram a esterificação como etapa inicial para converter AGL em ésteres (92%). Assim, as condições ótimas foram: razão molar metanol para AGL de 10:1, 10% m/m de H₂SO₄ baseado em AGL sob agitação em reator em batelada por 20 minutos entre 55 e 65 °C. Em alternativa ao catalisador, Hayyan, Hashim, & Hayyan (2015) usaram 1-propanossulfônico (1-PSA) na esterificação do óleo de palma industrial misturado (Óleo bruto ácido mais o resíduo ou lama da decantação), para reduzir os AGL desde 8,5% a menos de 1%, com 0,75% de 1-PSA, razão molar metanol para óleo industrial de 8:1, a 60 °C por 30 minutos.

Por sua vez, a pesquisa de Aranda et al. (2008) sobre a esterificação da mistura de ácidos graxos do resíduo da extração de óleo de palma, verificou que a resistência ácida do catalisador foi responsável pela maior atividade dos ácidos sulfúrico e metil sulfônico na reação. Assim mesmo, uma cadeia mais curta e de maior polaridade do metanol resultaram numa atividade superior à do etanol. Em relação à esterificação dos ácidos graxos, palmítico e oléico, de similar energia de protonação, os perfis de energia indicaram que a esterificação do ácido oléico é mais rápida que a do ácido palmítico ($E_{a1} > E_{a2}$), o que poderia ser atribuído à polaridade da ligação dupla do ácido oléico que aumenta a reatividade da porção carboxílica do ácido graxo.

2.5. Transesterificação de óleos vegetais

Em geral, o biodiesel é produzido a partir da reação de transesterificação, na qual os triacilgliceróis reagem com álcoois de cadeia curta na presença de um catalisador, geralmente alcalino (Freire, 2009; Hanh et al., 2009). Este processo converte triacilgliceróis em ésteres com propriedades similares às do diesel mineral (Machado, 2013). A

transesterificação é uma reação que envolve a substituição do grupamento alcoila de um éster por outro grupamento, normalmente reversível, que exige um catalisador e condições especiais para que seja conduzida num sentido único (Regitano-d'Arce & Vieira, 2008; He & Van Gerpen, 2012). Normalmente é necessário um excesso de álcool para forçar o equilíbrio para o lado do produto (Silva et al., 2010). Assim, a transesterificação de triacilgliceróis consiste em três reações passo a passo, com diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários e a presença de glicerol (Aranda et al., 2008)

Esta reação é realizada utilizando catalisadores homogêneos ou heterogêneos, ácidos ou básicos, químicos ou enzimáticos. A rota mais empregada tem sido a catálise alcalina homogênea e os catalisadores mais utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) (Hanh et al., 2009; Silveira, 2012) devido a sua rápida reação e elevada taxa de conversão (Freire, 2009). Porém, tal rota tecnológica apresenta algumas desvantagens, como dificuldade na separação dos produtos na presença de água e de ácidos graxos livres (Silveira, 2012). Teores de água maiores do que 0,3% (m/m) e acidez superior a 1% afetam o desempenho do catalisador, resultando um menor rendimento em ésteres, elevado consumo de catalisador bem como sua perda por saponificação (Regitano-d'Arce & Vieira, 2008; Huerga et al., 2014).

Embora o processo de transesterificação seja bastante direto, de acordo com as características físico-químicas do óleo são necessárias alterações nas razões álcool:catalisador na reação, bem como na temperatura e no tempo de reação, a fim de alcançar rendimentos e propriedades ótimas na produção de biodiesel (Knothe, 2005; Achten et al., 2008).

2.5.1. Comparação das alcoólises metanólica e etanólica

No processo de obtenção de biodiesel sempre será necessário o emprego de um álcool, sendo que o metanol é o mais utilizado mundialmente, principalmente devido ao menor custo e à baixa massa molar (Alves, 2010; Li, Xu, Du, Li, & Liu, 2013; Ali & Tay, 2013; Musa, 2016). Nos EUA o metanol chega a ser 50% mais barato que o etanol. No entanto, em algumas regiões, mais notadamente no Brasil, a disponibilidade de matéria-prima e tecnologia permite a produção economicamente viável de etanol por processos fermentativos, resultando em um álcool mais barato que o metanol (Alves, 2010). O etanol,

em geral, é produzido a partir de matérias-primas sacarídeas como a cana de açúcar, amidos e féculas e biomassa lignocelulósica (Zhou et al., 2003; Li et al., 2013).

O metanol é mais reativo que o etanol, é derivado do petróleo, mais tóxico e a reação de transesterificação ocorre preferencialmente em temperaturas mais elevadas quando comparadas ao etanol (Sangaletti-Gerhard, Vieira, Groppo, Rodrigues, & Regitano-d'Arce, 2014). Assim, na transesterificação de óleo de soja assistida por ultrassom, Brito (2011) obteve conversões maiores com o metanol nas mesmas condições reacionais, com metanol 88% e com etanol 65%. Embora o etanol tenha menor reatividade na transesterificação provocado pelo impedimento estérico da cadeia de carbono mais longa, e atualmente seja mais caro que o metanol, as vantagens ambientais dos ésteres etílicos, bem como os benefícios econômicos potenciais, tornam-se promissores como um combustível alternativo ao diesel fóssil (Li et al., 2013).

A natureza do álcool e a razão molar álcool/óleo desempenham uma função importante no processo de produção de biodiesel (Musa, 2016a). Assim, Mendow, Veizaga, & Querini (2011) verificaram que durante a transesterificação com etanol, a formação de sabão é mais marcante que no caso do metanol, e isto acontece porque o etanol aumenta a solubilidade do catalisador na fase óleo-éster etílico, acelerando assim a reação de saponificação. Além disso, durante a etanólise a formação de emulsões estáveis, constituídas em parte por monoglicerídeos (MG) e diglicerídeos (DG) intermediários que têm tanto grupos hidroxila polares como cadeias hidrocarbonadas não polares, complica a separação e purificação dos ésteres (Zhou et al., 2003; Nikhom & Tongurai, 2014).

Por outro lado, a produção de biodiesel de óleo de babaçu pela transesterificação com etanol comporta-se de forma muito semelhante às transesterificações com metanol, não havendo indícios de que a escolha deste álcool seja a principal fonte de problemas com baixas conversões e rendimentos (Paiva, 2010). Também em relação às propriedades químicas e físicas do biodiesel de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) não são encontradas grandes diferenças, uma vez que a estrutura molecular do etanol e metanol só difere por um grupo metila (Li et al., 2013).

Entretanto, quando comparado o rendimento teórico máximo relacionado à estequiometria da reação expressos como massa de biodiesel /massa de óleo, os resultados são 105,2% para o etanol 100,5% para o metanol, devido ao maior peso molecular do éster etílico (Mendow et al., 2011; Li et al., 2013). Isto poderia ser uma vantagem importante dos

EEAG (Li et al., 2013). Contudo os rendimentos experimentais a partir de óleo refinado de girassol foram muito similares, da ordem de 99,5% (Mendow et al., 2011).

2.5.2. Transesterificação assistida por ultrassom

Na produção de biodiesel, uma mistura adequada é necessária para criar um maior contato entre o óleo ou gordura e o álcool, especialmente no início da reação. A aplicação de ultrassom fornece energia suficiente para que a transesterificação possa ocorrer a uma velocidade maior (He & Van Gerpen, 2012). As ondas ultrassônicas permitem o aumento da interação entre as duas fases pouco miscíveis (óleo e álcool) devido ao colapso e cavitação das bolhas, melhorando a penetração de um líquido no outro e destruindo a interface entre os líquidos, promovendo uma emulsificação. Esse processo pode favorecer tanto a transferência de massa, como também a própria reação, promovendo a formação do produto em menor tempo e com menor quantidade de reagentes em condições físicas mais brandas (Hanh et al., 2008; Kumar et al., 2011; He & Van Gerpen, 2012; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi, et al., 2014). Assim sendo, normalmente o uso de ultrassom substitui a agitação e o aquecimento necessários para estabelecer o contato entre os triacilgliceróis e o álcool (Santos, 2009; Sáez-Bastante, Pinzi, Reyero, et al., 2014).

Os meios de aplicação da sonicação incluem técnicas diretas e indiretas nas formas de banhos e tubos vibratórios/cavitadores (He & Van Gerpen, 2012). Assim, Stavarache et al. (2007), utilizando banho ultrassônico para a transesterificação alcalina com metanol em óleos vegetais, encontraram altas conversões de ésteres nos primeiros 3-10 minutos. Igualmente, Paiva (2010) num estudo sobre a produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol, aplicando a transesterificação alcalina convencional com agitação mecânica e assistida por ultrassom (banho ultrassônico de 600 W e 22 kHz) encontrou, neste último, os melhores resultados em relação ao tempo de reação (10 minutos à temperatura ambiente) e de separação entre as fases glicérica e de ésteres etílicos. O modelo experimental mostrou que conversões superiores a 99% podem ser obtidas em 10 minutos ajustadas as variáveis independentes (razão estequiométrica em 6:1 com 1,0% KOH). Similarmente, Machado (2013) estudou a produção de biodiesel a partir de óleo de macaúba pela rota etílica, e obteve como principal vantagem, a redução do tempo reacional com conversões em torno de 100% em apenas 10 minutos usando separadamente, banho ou

sonda ultrassônica de 20 kHz, além do reduzido volume de águas de lavagem e do tempo de separação gravimétrica.

De outra parte, Singh, Fernando, & Hernandez (2007) utilizando um processador de sonda ultrassônica de 400 W e 24 kHz de frequência em modo contínuo em metanólise alcalina de óleo de soja degomado, atingiram um rendimento de até 99% de biodiesel em um tempo curto de 5 minutos ou menos, em comparação aos 60 minutos necessários em sistemas de reatores convencionais. Identicamente, Chand, Chintareddy, Verkade, & Grewell (2010) empregando sonda ultrassônica no modo pulso na metanólise alcalina de óleo de soja refinado, chegaram a um rendimento de biodiesel de 96% em menos de 90 segundos no modo pulso (5 segundos *on* / 25 segundos *off*), e 86% no modo contínuo (15 segundos), este último equivalente ao experimento controle (sem ultrassom a 60 °C) após 30-45 minutos de reação (83-86%).

Por outro lado, Sáez-Bastante, Pinzi, Reyero, et al. (2014) combinaram a sonicação com agitação e calor, e constataram que os óleos com alto teor de AGI (colza e soja) alcançaram rendimentos de biodiesel superior aos da transesterificação convencional (maior a 97%) em tempos de reação mais curtos (abaixo de 15 min). Já com óleos de elevado teor de AGS (coco e palma) o rendimento foi inferior a 96,5% (m/m). Os mesmos autores concluíram que a agitação e o aquecimento da amostra a 50 °C, entre ciclos consecutivos de ultrassom, são mais eficazes para a conversão de óleo do que a agitação e aquecimento à temperatura ambiente, bem como a quantidade do catalisador.

Portanto, os relatos sugerem que a utilização da tecnologia ultrassônica, além de promover conversões elevadas (acima de 98%) em tempos consideravelmente menores quando comparados ao método de agitação convencional (Santos, 2009; Paiva, 2010; He & Van Gerpen, 2012), também requer menor concentração de catalisador, menos metanol em excesso e menos energia (He & Van Gerpen, 2012; Sáez-Bastante, Pinzi, Reyero, et al., 2014), assim como facilita os processos de purificação, uma vez que o tempo requerido nestas etapas também é significativamente reduzido (Santos, 2009; Paiva, 2010). Tudo isso torna a tecnologia de ultrassom muito atraente (He & Van Gerpen, 2012).

2.6. Transesterificação convencional dos óleos de pinhão manso e palma

No processo de transesterificação do óleo de pinhão manso bruto, Alves, (2010) identificou as melhores condições: proporção molar óleo:etanol de 1:12, 1% de KOH, 50 °C por 60 minutos sob agitação constante, atingindo uma conversão de 77,9%. Com a utilização de hidróxido de bário como catalisador, os melhores parâmetros experimentais foram 1,5% de álcali, 70 °C por 90 minutos com rendimento de 72,08%. Por outro lado, Tiwari et al. (2007) trabalhando com óleo de pinhão manso de alta acidez otimizaram as etapas de esterificação e transesterificação. Na primeira etapa para reduzir os AGL de 14% para menos de 1% usaram 1,43% (v/v) de H₂SO₄, razão metanol/óleo de 0,28 (v/v), a 60 °C por 88 minutos, enquanto que na segunda etapa, para a produção de biodiesel utilizaram 0,55% (m/v) de KOH, razão metanol/óleo esterificado de 0,16 (v/v), a 60 °C por 24 minutos. Este processo produziu um rendimento médio de mais de 99% de biodiesel. Por outro lado, Tang, Wang, & Yang (2007) usando micro-NaOH (soda cáustica em micro pérolas) melhoraram visivelmente a reação de transesterificação do óleo bruto de *Jatropha curcas* L. com metanol supercrítico / subcrítico, visto que a formação de sabão não ocorreu. Assim, o estudo relatou um rendimento em ésteres metílicos de 90,5% produzidos em 28 minutos a 400 rpm, com 0,8‰ de NaOH, razão molar metanol:óleo de 24:1, a 523 K e 7,0 Mpa.

Quanto ao óleo de palma, Benjumea et al. (2004) atingiram 98,38% de biodiesel a partir de óleo bruto, aplicando uma razão molar metanol/óleo de 12:1, 0,6% de NaOH (m/m), a 60 °C por 90 minutos com uma leve agitação (120 rpm). Por outro lado, Ali & Tay (2013), variando as condições e insumos químicos na transesterificação também com óleo bruto, determinaram como condições ótimas uma razão metóxido:óleo de 6:1 (v/v), 1% de KOH (v/m), a 60 °C por 60 minutos de reação, e atingiram um rendimento de 88% de biodiesel. Avellaneda (2010) atingiu 86,6% (m/m) de rendimento com 96,52% de ésteres metílicos, quando o óleo bruto esterificado foi submetido a 60 °C por 75 minutos e 120 rpm, misturados a uma razão molar metanol:óleo de 6:1 e 0,6% de NaOH (m/m). Em similares condições, Almeida et al. (2015) obtiveram 87,1% de biodiesel com 94,8% de ésteres metílicos, a partir de óleo de palma esterificado que reagiu a uma razão molar metanol:óleo de 9:1, 0,5% de NaOH, com temperatura mantida a 60 °C por 60 minutos a 300 rpm. Narváez, Noriega, & Cadavid (2015) utilizando etanol e óleo de palma refinado, branqueado e desodorizado, conseguiram um rendimento da reação de 100% com 96% de ésteres

etílicos. As condições ótimas de transesterificação foram razão molar etanol:óleo de 6:1, 1% de NaOH, a 70 °C por 60 minutos e 400 rpm.

2.7. Transesterificação por ultrassom dos óleos de pinhão manso e palma

Deng et al. (2010) usaram como reator um banho de ultrassom de 210 W a 60 °C acoplado a um condensador de refluxo com água resfriada e agitador (600 rpm), para a produção de biodiesel de óleo bruto de pinhão manso com alta acidez. Na catálise direta com 1% de NaOH (m/v), com razão molar metanol:óleo de 6:1 (24% de metanol), atingiram um rendimento de 47,2% com problemas de saponificação, quando comparada com o 4% de H₂SO₄ (v/v), metanol 40% (v/v) que atingiu a 92,8% em 4 horas, mas produziu um biodiesel instável com alguns flocos que foram precipitados. Já na produção em duas etapas, a esterificação permitiu reduzir a acidez de 10,45 até 1,2 mg KOH/g em 60 minutos com 4% de H₂SO₄ e 40% de metanol (v/v). Em seguida, transesterificação com 1,4% de NaOH e 24% de metanol que foi conduzida por 30 minutos, no final o rendimento de biodiesel chegou a 96,4% com 0,32 mg KOH/g de acidez. Desse modo, Worapun, Pianthong, & Thaiyasuit (2012b) avaliaram óleo de pinhão manso bruto (12,5% AGL) com sonda ultrassônica (40 kHz, 400 W). Na catálise ácida usaram 15% (m/m) de metanol:óleo, 3% de (m/m) de H₂SO₄, temperatura da reação 30 °C e 20 minutos de irradiação ultrassônica. Na catálise básica usaram o óleo com 3% AGL com 15% (m/m) de metanol:óleo, 1% de (m/m) de KOH, temperatura da reação 30 °C e 30 minutos de irradiação ultrassônica, atingindo uma conversão para biodiesel de 98%.

Para o processo em uma única etapa com ácido clorosulfônico que catalisa as reações de esterificação e transesterificação, Choudhury et al. (2014) revelaram 93% de rendimento de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso bruto com alta acidez (21,57 mg KOH/g), 8,5% de catalisador e uma razão molar metanol:óleo de 20:1 empregando sonda ultrassônica (20 kHz de frequência, 20% de amplitude e 125 W de potencia) a 60 °C por 4 horas. De outra parte, usando catalisador sólido reutilizável (Na em suporte de SiO₂) e sonda ultrassônica de 200 W e 24 kHz (amplitude 50%, ciclo 0,7 s por 15 minutos), Kumar et al. (2010b) obtiveram 98,53% de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso, com as condições de razão molar de óleo:metanol de 1:9 e catalisador 3% (m/m).

Com relação ao óleo de palma, Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi et al. (2014) alcançaram 94,14% de conversão em ésteres metílicos. Isto foi conseguido aplicando sonda ultrassônica (20 kHz e 400 W) a 50% amplitude e até 3 ciclos de trabalho (70%) com um minuto de parada entre ciclos, razão molar metanol:óleo de 5:1, KOH 1,2 % (m/m) e temperatura monitorada de 45 °C. Por outro lado, Worapun et al. (2012a) trabalharam com óleo bruto de palma com 6% AGL que foi previamente esterificada (razão molar metanol:óleo de 6:1, H₂SO₄ 3%, sonicação 30 minutos ao meio ambiente) até reduzir a 2% AGL. Assim, os valores ótimos da transesterificação foram razão molar metanol:óleo de 6,44:1, KOH de 1,25%, temperatura de reação de 38,44 °C e 25,29 minutos de sonicação por sonda (40 kHz e 400 W), para 98,02% de conversão de biodiesel.

Noipin & Kumar (2015) estudaram a etanolise de óleo de palma refinado assistida por ultrassom (20 kHz e potência máxima de 1.5 kW) em processo contínuo. Assim sendo, os pesquisadores chegaram à conclusão que, a proporção molar etanol:óleo, a concentração de catalisador e a amplitude ultrassônica têm efeito positivo sobre o rendimento de éster etílico, enquanto que a temperatura de reação tem influência negativa. As condições que levaram a uma conversão de ésteres etílicos acima de 92% foram: razão molar etanol:óleo de 9,5:1, KOH de 1,25%, amplitude 110 μ e temperatura de reação de 45 °C.

2.8. Principais propriedades do biodiesel

As propriedades de um biodiesel que são determinadas pela estrutura de seus componentes de ésteres graxos incluem: a qualidade da ignição, o calor de combustão, o fluxo a frio, a estabilidade oxidativa, a viscosidade e a lubrificidade (Knothe, 2005; Knothe & Steidley, 2005; Knothe & Dunn, 2009). De acordo com Knothe (2005) e Almeida et al. (2015) as propriedades do combustível são fortemente influenciadas pelas propriedades individuais dos ésteres graxos do biodiesel e frações de éster derivado desde o álcool, assim como também, pela presença de álcool residual após reação de transesterificação e purificação que afeta a qualidade do biodiesel pela redução da viscosidade e densidade, e ponto de inflamação (Musa, 2016a).

A massa específica e densidade também estão ligadas com a estrutura molecular dos compostos presentes no biodiesel. O aumento da densidade é proporcional ao aumento do comprimento da cadeia carbônica do alquiléster. Os motores são projetados para operar

com combustíveis em uma determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Valores baixos de densidade reduzem o desempenho dos motores pela formação de uma mistura pobre, o que leva a uma perda de potência do motor e a um aumento do consumo de combustível (Brito, 2011).

2.8.1. Viscosidade

A alta viscosidade é a principal propriedade de combustível porque os óleos vegetais puros foram largamente abandonados como combustível diesel alternativo (Knothe, 2005). Dessa forma, a redução da viscosidade é a principal razão pela qual os óleos ou gorduras vegetais são transesterificados para biodiesel, e a viscosidade cinemática a 40 °C é o parâmetro exigido pelos padrões de biodiesel e petrodiesel (Knothe & Steidley, 2005).

A viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia (número de átomos de carbono) e com aumento do grau de saturação (Knothe, 2005; Knothe & Steidley, 2005) e diminui com o número de duplas ligações na cadeia (Knothe & Steidley, 2005). Assim, os ésteres metílicos de AGS aumentam a viscosidade (Almeida et al., 2015), enquanto os ésteres metílicos insaturados (AGI) diminuem a viscosidade (Knothe & Steidley, 2005); os AGL, têm maior viscosidade do que os seus correspondentes ésteres de metila ou etila (Knothe, 2007).

A viscosidade influencia na atomização do combustível após a injeção na câmara de combustão e, na formação de depósitos no motor, ou seja, quanto maior for a viscosidade, maior é o aparecimento de tais problemas (Knothe, 2005; Knothe & Steidley, 2005), além de um aumento do trabalho da bomba de combustível, que trabalhará forçada e com maior desgaste (Brito, 2011). No entanto, valores de viscosidade abaixo da faixa especificada pela ANP podem levar a desgastes excessivos nas partes autolubrificantes do sistema de injeção, vazamento na bomba de combustível e danos ao pistão (Brito, 2011).

2.8.2. Propriedades de fluxo a frio

As propriedades de fluxo a frio do diesel fóssil são geralmente determinadas pelos seguintes parâmetros: ponto de névoa, ponto de fluidez, ponto de entupimento de filtro a frio e teste de filtrabilidade a baixa temperatura (Verma et al., 2016). O ponto de névoa e o

ponto de fluidez são considerados parâmetros essenciais para o biodiesel, definindo a propriedade de fluxo a frio (Brasilino, 2010; Verma et al., 2016). No caso do biodiesel, o principal problema associado é a sua fraca propriedade de fluxo a frio, o que resulta na perda da qualidade do combustível e pode não ser adequado para a aplicação no motor (Verma et al., 2016).

Os AGS formam cristais em clima mais frio, resultando em entupimento dos filtros e linhas de combustível, que por sua vez provoca inadequado funcionamento do motor (Knothe & Dunn, 2009; Brito, 2011; Verma et al., 2016). À medida que a temperatura cai, o biodiesel tende a se solidificar prejudicando a sua fluidez (Verma et al., 2016). Segundo os Anexos A e B da ANP (2014), os valores máximos para o ponto de entupimento de filtro a frio dependem das estações do ano e da região, mas, de maneira geral, o máximo é de 19 °C.

Quanto mais alta a quantidade de AGS no biodiesel, maior será o ponto de névoa e o ponto de fluidez, o que reduz as suas propriedades de fluxo a frio (Verma et al., 2016). Nas regiões mais frias, os componentes com alto ponto de fusão nuclearão e começarão a se solidificar para formar cristais. A temperatura em que os cristais são visíveis e formam uma suspensão nebulosa ou turva é definida como o ponto de névoa (PN). O ponto de fluidez (PF) do combustível é definido como a menor temperatura em que o combustível flui ou pode ser bombeado (Verma et al., 2016).

2.8.3. Estabilidade oxidativa

Os óleos e os biodieseis são suscetíveis a processos oxidativos, especialmente quando armazenados por um longo período de tempo, e para conhecer a qualidade do combustível é importante determinar a estabilidade oxidativa (Knothe, 2007; Freire, 2009), o que é verificada através dos períodos de indução no Rancimat (Sarin et al., 2007). O período de indução (PI) determina quantitativamente a estabilidade oxidativa do biodiesel, como o tempo correspondente ao ponto de inflexão da curva de condutividade versus tempo, assim quanto maior o período de indução, mais estável é o biodiesel (Zhou, Xiong, & Liu, 2017). A composição de ácidos graxos com duplas ligações do biodiesel é o principal fator que afeta sua estabilidade oxidativa (Knothe, 2007; Sarin et al., 2007). Portanto, quantidades significativas de ésteres de ácidos oléico, linoléico ou linolênico estão presentes nos biodieseis e a tendência de aumento da estabilidade é linolênico < linoléico < oléico. Estes

ésteres sofrem auto-oxidação em taxas diferentes, dependendo do número e da posição das duplas ligações, o que resulta na formação de uma série de subprodutos tais como ácidos, ésteres, aldeídos, cetonas, lactonas, etc. (Sarin et al., 2007). Assim sendo, a oxidação do biodiesel é indesejável porque pode aumentar a viscosidade e conduzir à formação de compostos insolúveis, os quais podem obstruir tubulações de combustível e bombas (Knothe, 2007).

Quando o biodiesel é exposto ao ar durante o armazenamento, a auto-oxidação pode causar a degradação da qualidade dos combustíveis, afetando negativamente propriedades tais como a viscosidade cinemática, índice de acidez e índice de peróxido (Dunn, 2005). Devido ao fato de que muitos óleos vegetais, incluindo o óleo de soja e canola (colza), possuem uma quantidade significativa de ácidos graxos com dupla ligação, a estabilidade oxidativa é preocupante, especialmente quando se armazena biodiesel durante um longo período de tempo (Knothe, 2007).

Portanto, as estratégias para melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel geralmente incluem a adição de antioxidantes ou a modificação do perfil de ésteres graxos (Knothe, 2007).

2.8.4. Propriedades do biodiesel de pinhão manso e palma

Na Tabela 3 se apresentam as principais propriedades dos biodieseis dos óleos de pinhão manso e palma que variam principalmente em função da composição química e tipo de óleo (bruto, pré-tratado ou refinado), assim como também do tipo de catalisador e álcool, e das condições do processo aplicado na transesterificação. Portanto, em relação ao nível de conversão dos ésteres, o biodiesel de pinhão manso atinge valores maiores que o biodiesel de palma devido provavelmente à maior presença de AGI e de comprimento de cadeia hidrocarbonada, os quais são mais propícios para a alcóolise (Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi, et al., 2014). Quanto à massa específica do biodiesel, os valores podem estar influenciados, no caso do pinhão manso pela maior proporção dos ésteres de AGI oléico e linoléico (Freire, 2009), e de palma pelos ésteres de ácido oléico e palmítico (El-Araby et al., 2017).

Com relação à viscosidade cinemática, o biodiesel de pinhão manso gera uma faixa entre 3,96 e 4,9 mm²/s que resulta dentro das especificações do biodiesel (3,0 até 6,0

mm²/s) da ANP (2014). No caso do biodiesel de palma, os valores conseguidos entre 4,43 e 7,69 mm²/s expressados por Almeida et al. (2015) que achou 5,6 mm²/s, que a viscosidade está associada ao seu alto teor em AGS (44,3%). Mesmo quando em misturas com outras matérias-primas, o alto teor de ésteres metílicos de AGS presente na palma é responsável pela maior viscosidade do biodiesel e estabilidade oxidativa.

Associado às propriedades de fluxo a frio, os biodieseis diferem notadamente quanto aos pontos de fluidez (PF) e de névoa (PN), sendo muito maiores para o biodiesel de palma, além da viscosidade cinemática que fica entre 4,43 e 7,69 mm²/s (Tabela 3), e que não se enquadra na faixa permitida pela ANP (2004), de 3 a 6 mm²/s, devido à maior presença dos ésteres de AGS no biodiesel. Isto faz com que o biodiesel não possa ter seu uso recomendado como combustível na forma de B100 (puro) em motores diesel, pois provoca problemas de ignição lenta pela baixa fluidez nas condições de clima de baixa temperatura (Sarin et al., 2007; Mekhilef et al., 2011).

Em contraste, o biodiesel de pinhão manso com baixos valores de PF e PN, o ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) também resulta com baixo valor, com 5 °C (Kumar et al., 2010b) que fica dentro do limite máximo permitido (19 °C), pelas especificações do biodiesel comercial (ANP, 2014). Assim, o biodiesel de pinhão manso tem boas propriedades de fluxo a frio comparáveis à matéria-prima do biodiesel convencional, como soja e colza (Sarin et al., 2007).

Por outro lado, Brasilino (2010) encontrou valores de fluxo a frio um pouco maiores aos da Tabela 3, quando avaliou o biodiesel de pinhão manso durante o armazenamento por 120 dias (PN de 8 °C, PF de 1 °C e PEFF de 12 °C), mesmo assim, os valores resultaram próximos ao do diesel (PN de 9 °C, PF de 4 °C e PEFF de 8 °C).

O benefício dos ésteres de AGS no biodiesel de palma vem pela alta estabilidade oxidativa, entre 13,37 h e 22,90 h (Sarin et al., 2007; Almeida et al., 2015), acima do limite mínimo exigido de 8 h (ANP, 2014). Nesta propriedade, todos os estudos sobre o biodiesel de pinhão manso confirmam sua baixa estabilidade, entre 1-5 h (Tabela 3).

Sarin et al. (2007) avaliaram misturas de ésteres metílicos de palma em composições diferentes e observaram o efeito positivo no PI da oxidação de éster metílico de pinhão manso. À medida que a proporção de palma aumenta na mistura, também aumenta a estabilidade à oxidação. Um mínimo de 60% de biodiesel de palma é necessário na mistura com biodiesel de pinhão manso para atingir a especificação do PI (Rancimat) de 6

h (EN 14112). No mesmo estudo, os pesquisadores alcançaram a necessária estabilidade à oxidação de biodiesel da mistura de 40% do óleo de palma em óleo de pinhão manso com 25 ppm de antioxidante fenólico AO-1 (2,6-di-terciário butil hidroxitolueno). Esta combinação ótima reduziu o custo do biodiesel substancialmente na Índia, pela utilização de matéria-prima mais barata (palma) e pelo uso de menor quantidade de antioxidante.

Tabela 3. Principais propriedades do biodiesel de pinhão manso e palma

Característica	Valores	Biodiesel	Referências
Teor de éster (% massa)	98,3 - 99,8	Pinhão manso	Melo, 2007; Goyal et al., 2012; Huerta et al., 2014.
	96 - 98	Palma	Nikhom & Tongurai, 2014; Gupta, Agarwal, & Dalai, 2016; Verma et al., 2016.
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,32 - 0,71	Pinhão manso	Melo, 2007; Deng et al., 2010.
	0,2	Palma	Verma et al., 2016
Massa específica (kg/m ³)	878,8 (20 °C)	Pinhão manso	Melo, 2007; Deng et al., 2010; Kumar et al., 2010b; Goyal et al., 2012.
	862 – 882 (15 °C)		
	876-880 (40 °C)	Palma	Ali & Tay, 2013; Verma et al., 2016.
Viscosidade Cinemática (mm ² /s), 40 °C	3,96 – 4,9	Pinhão manso	Melo, 2007; Sarin et al., 2007; Deng et al., 2010; Kumar et al., 2010b; Goyal et al., 2012; Huerga, Zanuttini, Gross, & Querini, 2014.
	4,43 – 7,69	Palma	Sarin et al., 2007; Nikhom & Tongurai, 2014; Almeida et al., 2015; Verma et al., 2016; Gupta et al., 2016; El-Araby et al., no prelo.
Ponto de fluidez (°C)	(-2) - 6	Pinhão manso	Freire, 2009; Brasilino, 2010; Deng et al., 2010; Huerga et al., 2014.
	9 - 19,7	Palma	Ali & Tay, 2013; Noipin & Kumar, 2015; Verma et al., 2016; Gupta et al., 2016.
Ponto de névoa (°C)	0 - 8	Pinhão manso	Sarin et al., 2007; Freire, 2009; Brasilino, 2010; Huerga et al., 2014.
	13 - 21	Palma	Benjumea et al., 2004; Sarin et al., 2007; Ali & Tay, 2013; Verma et al., 2016; Gupta et al., 2016.
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	(-3) - 12	Pinhão manso	Freire, 2009; Brasilino, 2010; Kumar et al., 2010b.
Estabilidade à oxidação a 110 °C (h)	1 – 5	Pinhão manso	Melo, 2007; Sarin et al., 2007; Kumar et al., 2010b; Goyal et al., 2012; Huerga et al., 2014.
	13,37 – 22,9	Palma	Sarin et al., 2007; Almeida et al., 2015.

A mistura de biodiesel Jatropha-Palma (60:40) foi testada em condições de baixa temperatura e revelou ponto de névoa de 10 °C, ponto de fluidez de 12 °C e ponto de entupimento de 5 °C. Isto apresenta uma melhora em relação às propriedades de ponto de névoa e fluidez, mas estes valores de ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio são de pouca preocupação com o uso dessa mistura em níveis de 5 - 20% de biodiesel no diesel (Sarin et al., 2007).

Com o objetivo de melhorar o rendimento em ésteres etílicos e as propriedades do biodiesel a partir de pinhão manso e palma, o estudo de misturas binárias dos óleos, a verificação do comportamento de outras variáveis independentes (concentração do catalisador e relação molar etanol/óleo), faz-se necessária para permitir um ótimo processo de transesterificação. Estas informações, aliadas ao estudo comparativo dos sistemas de transesterificação alcalina convencional e assistida por sonda ultrassônica permitiriam produzir um biodiesel de qualidade melhorada.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Óleos de pinhão manso (*Jatropha curcas*) e palma (*Elaeis guineensis*)

Os óleos brutos de pinhão manso obtidos a partir das sementes secas foram fornecidos pela empresa “VERDAL R.S.M. PERU S.A.C.” localizada na aldeia Winge, distrito de Picota, San Martín – Perú, e pelo Instituto de Investigación Agraria (INIA) - Estación Experimental “El Porvenir” localizada na estrada Fernando Belaúnde Terry, trecho Tarapoto - Juanjui Km 14,5, distrito de Juan Guerra, San Martín – Perú. Ambos locais cultivam o pinhão manso da variedade Totorillaico, material genético proveniente do INIA. O óleo bruto de palma foi obtido do mesocarpo dos frutos frescos, e fornecido pela empresa “Industria de Palma Aceitera de Loreto y San Martín S.A. - INDUPALSA localizada na estrada Fernando Belaúnde Terry, trecho Tarapoto - Yurimaguas Km 63,5, distrito de Caynarachi, San Martín, Perú. As empresas e o INIA têm suas plantações e extratoras de óleos na região nordeste do Perú.

A extração dos óleos foi feita por prensagem mecânica. O óleo de pinhão manso proveniente da empresa “VERDAL R.S.M. PERU S.A.C.” já estava armazenado há algum tempo enquanto que o óleo do INIA tinha dois meses. No caso do óleo de palma, após a extração, foi trasladado junto com os óleos de pinhão manso ao Laboratório de Óleos e Gorduras – LAN/ESALQ/USP, e armazenados em freezer a -17 °C até o momento de processamento e análise.

3.1.2. Preparação de misturas binárias de óleos brutos com pinhão manso e palma

As misturas binárias foram preparadas a partir dos óleos de pinhão manso e palma, com as proporções ou porcentagens expressas e codificadas na Tabela 4. O óleo de pinhão manso se descongela rapidamente à temperatura ambiente e se mantém líquido. O óleo de palma foi descongelado com banho termostatizado a 60°C para ficar como um líquido homogêneo. A homogeneização da mistura foi feita por agitação manual do frasco que continha os óleos, quantas vezes foram necessárias. A proporção óleo de óleo pinhão manso na mistura binária variou de 9,1 % até 41,7 %.

Tabela 4. Proporções das misturas binárias de óleo bruto de pinhão manso no óleo bruto de palma

OPMB/OPB	m/m	1/10	1/4,5	1/2,5	1/1,7	1/1,4
Fração de massa de OPMB na mistura	%	9,1	18,2	28,6	37,0	41,7

OPMB, óleo de pinhão manso bruto; OPB, óleo de palma bruto.

3.2. Reagentes e padrões analíticos

Os solventes e demais reagentes empregados nas etapas de esterificação, transesterificação e purificação do óleo esterificado e do biodiesel, foram de grau analítico (P.A.), assim como os usados na caracterização físico-química dos óleos brutos e do biodiesel: Álcool etílico absoluto – 99,5%, ácido sulfúrico, hidróxido de potássio, éter etílico e isooctano fornecidos pela Dinâmica, hidróxido de sódio – micropérolas e cloreto de amônio pela Cromoline, sulfato de sódio anidro (Êxodo), acetona (LS Chemicals), ácido acético (AnalytiCals), iodeto de potássio (aMResco) e tiosulfato de sódio e amido da Synth.

Todos os solventes utilizados para a separação por cromatografia gasosa (CG) foram de grau cromatográfico: n-hexano (Qhemis), etanol absoluto (Sigma - Aldrich) e Clorofórmio (J.T. Baker).

O padrão analítico GLC-87, Mix de ésteres metílicos de ácidos graxos C12:0 – C24:1 foi obtido da Nu-Check, Estearato de etila da Sigma-Aldrich e gama-tocoferol (T1782) e gama-tocotrienol (77992) da Sigma.

Para o teor de água foi usado metanol grau cromatográfico (J.T. Baker) e o reagente Karl Fischer (Combitran 5) fornecido pela Merck.

3.3. Material e equipamento analítico

- ✓ Agitador magnético com aquecimento (IKA RCT)
- ✓ Analisador de estabilidade oxidativa – Rancimat (Metrohm)
- ✓ Banho termostaticado com circulação – aquecimento e refrigeração (Tecnal)
- ✓ Cromatógrafo a gás – GC 2010 Plus com autoinjector AOC-20i (Shimadzu)
- ✓ Estufa de secagem (FABBE PRIMAR)
- ✓ Processador ultrassônico VCX 130 (SONICS)

- ✓ Evaporador rotativo com sistema de destilação simples sob vácuo (STRIKE300)
- ✓ Termostato de circulação e de banho – KISS 205B (HUBER)
- ✓ Titulador automático KARL FISHER KF-1000 (ANALYSER)
- ✓ Viscosímetro capilar nº 100 Cannon-Fenske

3.4. Métodos

As análises e o processo de produção de biodiesel foram realizados no Laboratório de Óleos e Gorduras do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição – LAN/ESALQ/USP, Laboratório da Eletroanalítica do Departamento de Físico-Química – DFQ/IQSC/USP e no Laboratório de análises de combustíveis automotivos – LACAUT – CRQ 04206 da Universidade Federal do Paraná.

3.4.1. Caracterização físico-química dos óleos brutos de pinhão manso e palma e suas misturas binárias

Para conhecer as características de qualidade inicial dos óleos e suas misturas para fins de produção de biodiesel, foram determinados alguns parâmetros físico-químicos visando explicar e otimizar os processos subsequentes.

3.4.1.1. Caracterização química

Para quantificar o teor de ácidos graxos livres que existem nos óleos foi determinado o índice de acidez por titulação ácido-base, pelo Método Ca 5a-40 da American Oil Chemists` Society (AOCS, 2003). O teor de material insaponificável foi determinado pelo método Ca 6b-53 (AOCS, 2003), o qual determina gravimetricamente após a saponificação da amostra e separação numa extração líquido-líquido, as substâncias frequentemente encontradas dissolvidas em óleos e gorduras (esteróis, pigmentos, tocoferóis, hidrocarbonetos e álcoois alifáticos) que não podem ser saponificadas usualmente. Complementarmente, para quantificar os lipídeos saponificáveis (triacilgliceróis, ácidos

graxos, ceras e fosfolipídios) foi determinado o índice de saponificação pelo método Cd 3-25 (AOCS, 2003), que reflete, indiretamente, a massa molar dos ácidos graxos no óleo.

As substâncias que oxidam o iodeto de potássio, que são geralmente peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação lipídica, foram determinadas pelo índice de peróxido, Método Cd 8b-90 da AOCS (2003). Todas as análises foram feitas em triplicata, considerando-se o valor médio como resultado final.

Para medir o grau de insaturação dos óleos como o número de duplas ligações presentes, foi seguido o método de índice de iodo calculado, método Cd 1c-85 da AOCS (2003). O índice de iodo foi determinado por cálculo a partir da composição de AGI, identificados por cromatografia gasosa. O índice de iodo do ácido graxo livre ou triglicerídeo puro foi calculado pela equação 1 apresentada por Knothe (2002), que descreve uma relação com a massa molecular do composto graxo, na qual db = número de duplas ligações; M_f = massa molecular do composto graxo; 253,81 = massa atômica de dois átomos de iodo que são teoricamente adicionados a uma dupla ligação.

$$II = 100x \frac{253,81xdb}{M_f} \quad (1)$$

Para o cálculo do índice de iodo das misturas dos AGI presentes nas frações de triacilgliceróis e nos ácidos graxos livres se adicionou o somatório e o índice A_f , que é a quantidade (em %) do referido ácido na mistura, como descrito na equação 2. As equações 1 e 2 são generalizações das equações encontradas no método Cd 1c-85 (AOCS, 2003).

$$II_{mistura} = \sum 100x \frac{A_f x 253,81xdb}{M_f} \quad (2)$$

Em relação ao teor de água, a determinação foi feita através do titulador automático Karl Fischer KF-1000, mediante a titulação do reagente Karl Fisher em metanol anidro P.A. em presença do óleo injetada dentro do vaso de titulação do aparelho, método Ca 2e-84 da AOCS (2003). A umidade e matéria volátil (%) foi determinada segundo o método Ca 2c-25 (2003), através do aquecimento do óleo a 130 °C em forno de ar forçado,

por várias horas até que o material volátil fosse completamente eliminado, constatado através da pesagem continuada até que não mais alterasse o peso da amostra.

3.4.1.2. Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos foi determinado pela metilação prévia do óleo segundo o método de Hartman e Lago (1973) baseado na saponificação e esterificação, com adaptações baseadas no método Ce 1b-89 (AOCS, 2003). Após esta etapa, os ésteres metílicos passaram à etapa de análise por cromatografia gasosa de alta resolução, utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu GC-2010 plus AF, equipado com uma coluna RTX-Wax (30 m; 0,32 mm; 0,25 μ m) – Crossbond Carbowax de polietilenoglicol, a um detector de ionização de chama, com autoinjeter e injeção Split. Uma solução de padrão interno de 0,1 mg/ml de concentração foi preparada em hexano, e 100 μ l desta solução foi adicionado diretamente em 1mL da amostra metilada em tubo de Eppendorf. O volume de injeção foi 1 μ L. As temperaturas do injetor e detector foram fixadas em 250 °C. O gás de arrastre foi o nitrogênio com velocidade linear média de 1,2 mL/min. A amostra foi injetada a uma razão 1:20 no modo Split. O forno da coluna foi programado da seguinte forma: 60 °C (mantido por 0 minuto), 20 °C/minuto até 210 °C (mantido por 7 minutos), 30 °C/minuto até 240 °C (mantido por 15 minutos). Os ésteres metílicos saturados e insaturados produzidos foram identificados por comparação do tempo de retenção com o dos ésteres metílicos de ácidos graxos padrões.

3.4.1.3. Teor de γ -tocoferol e γ -tocotrienol

Para a determinação dos teores de γ -tocoferol e γ -tocotrienol, as análises foram realizadas segundo o método de Gliszczynska-Swiglo e Sikorska (2004) em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de fluorescência e coluna de fase reversa, comprimento de onda de excitação em 295 nm e de emissão em 325 nm. Utilizou-se como fase móvel uma mistura acetonitrila:metanol de 1:1 com fluxo de 1 mL/min. Pesou-se 0,06 g de óleo e diluiu-se em 1,5 mL de 2-propanol. Em seguida, agitaram-se os balões volumétricos em agitador mecânico (vortex) por 30 segundos e depois se procedeu à filtração em filtro de 0,45 μ m para que a amostra fosse injetada no cromatógrafo (20 μ L). A

quantificação foi por padronização externa utilizando a mistura de padrões γ -tocoferol e γ -tocotrienol (Sigma T1782 e Sigma 77992) diluída 1:2 em 2-propanol.

3.4.1.4. Estabilidade à oxidação

Para a determinação de estabilidade oxidativa dos óleos se aplicou o método Rancimat segundo a norma Cd 12b-92 da AOCS (2003). O método é baseado na aceleração da oxidação do óleo por exposição a uma alta temperatura sob a ação de uma corrente de ar. O ar efluente da amostra arrasta os compostos voláteis da oxidação do óleo, ácidos de baixo peso molecular, principalmente, para um frasco contendo água deionizada. A condutividade elétrica desta água é medida continuamente e aumenta à medida que aumenta a concentração dos compostos ácidos voláteis. Um aumento súbito na condutividade da solução é revelado pela inflexão na curva que marca o PI expresso em horas. Assim, as amostras 5,0 g de óleo em tubos individuais inseridos no Rancimat (modelo 743 – Metrohm) foram aeradas com um fluxo de ar seco de 10 L/h a 110 °C, até atingir o PI que é o tempo correspondente ao ponto de inflexão da curva da condutividade elétrica versus tempo gerado pelo acúmulo principalmente da oxidação de compostos secundários voláteis no tubo coletor (Sarin et al., 2007; J. Zhou et al., 2017), indicado graficamente pelo software. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos como valor médio.

3.4.1.5. Massa Molar Média

Para o cálculo da massa molar média dos óleos e suas misturas foi utilizada a regra da mistura de Kay, que pode ser observada na Equação 3 (Völz, 2009; Machado, 2013; Alves & Galotto, 2014).

$$M = \frac{1}{\frac{y}{M_{AG}} + \frac{1-y}{M_{TG}}} \quad (3)$$

Em que:

M: massa molar média (g/mol);

y: percentual de ácidos graxos livres;

M_{AG}: massa molar média dos ácidos graxos (g/mol);

M_{TG}: massa molar média dos triacilgliceróis contido no óleo em estudo (g/mol).

3.4.1.6. Caracterização física

Os óleos vegetais para a reação foram analisados também com relação à massa específica e viscosidade, que ajudaram a entender as mudanças e decorrência da presença das matérias-primas no biodiesel. A massa específica (kg/m^3) dos óleos foi medida segundo o método Cc 10c-95 (AOCS, 2003) usando um picnômetro de vidro Gay-Lussac a 20 °C e 41 °C previamente calibrado. A viscosidade cinemática (mm^2/s) dos óleos foi medida a 40 °C (pinhão manso) conforme a norma ABTN NBR 10441/ASTM D 455 e 60 °C (palma) (Avellaneda, 2010) em que os óleos escoam sob gravidade, através do viscosímetro capilar nº 100 Cannon-Fenskede imerso em um banho à temperatura constante. As viscosidades foram determinadas pelo tempo médio de três medições de escoamento de cada amostra, corrigido conforme o fator do tubo ($K = 0,01538 \text{ mm}^2\text{s}^2$) usando a Equação 4:

$$v = K \times t \quad (4)$$

Sendo, v = viscosidade cinemática (mm^2s^{-1}); K = constante capilar do viscosímetro (mm^2s^{-2}) e t = tempo (s).

3.4.2. Desacidificação

O princípio da extração líquido-líquido foi aplicado para a desacidificação do óleo, e um dos mecanismos (Rodrigues, Gonçalves, Marcon, Batista, & Meirelles, 2014) adaptado e sugerido pelo Dr. Renato Grimaldi (comunicação pessoal, 25 de novembro de 2015) foi em que, o óleo a 40 °C escorreu gota a gota sobre uma coluna de etanol no interior de uma bureta inclinada de 25 mL, procurando o maior contato possível. Um segundo procedimento

foi com agitação (500 rpm) da mistura óleo/etanol em tempos de 10 e 20 min (Rodrigues, Onoyama, & Meirelles, 2006). Utilizou-se etanol de 99,5% e 94% (Gonçalves & Meirelles, 2004; Cuevas, Rodrigues, & Meirelles, 2009; Rezende, 2009) na proporção solvente:óleo, 2:1 (v/v) (Cuevas et al., 2009), a temperatura ambiente, 40 e 50 °C (Silva et al., 2010). O valor dos AGL presentes no óleo foi calculado usando o IA determinado. O cálculo da porcentagem de desacidificação foi realizado utilizando o %AGL inicial e final do óleo, de acordo com a Equação 5.

$$\% \text{ Desacidificação} = \frac{\%AGL_{inicial} - \%AGL_{final}}{\%AGL_{inicial}} \times 100 \quad (5)$$

Para determinar o rendimento de óleo no processo de desacidificação, se utilizou óleo de palma com 2,1% AGL e desde a fase oleosa se quantificaram as frações de etanol e umidade. O óleo de palma foi previamente submetido à secagem a 60 °C por 1 h e a desacidificação foi realizada com solução hidroalcoólica (etanol 94%) com razão solvente:óleo, 2:1 (p/p), 50 °C, 500 rpm por 20 min. Em seguida, a solução foi deixada em repouso por 4 h à temperatura ambiente e para remover a fase oleosa deste o funil, foi aquecida a 50 °C por 10 min. A fase oleosa foi submetida a evaporação em evaporador rotativo sob vácuo a 70 °C por 30 min, seguido de filtração sob vácuo em leito de Na₂SO₄.

3.4.3. Esterificação ácida dos óleos

Com o objetivo de maximizar o rendimento de éster etílico, minimizar a reação de saponificação e garantir a estabilidade do biodiesel, se procedeu à esterificação dos óleos de pinhão manso e palma até determinar a razão molar etanol/óleo ótima que reduz ao mínimo os AGL. Na sequência foi aplicada às misturas binárias conforme a experiência adquirida nos estudos preliminares (Figuras 1 e 2). As condições reacionais para a esterificação catalisada por ácido foram temperatura 60 °C, tempo de reação 1 h e 1% H₂SO₄/óleo (m/m) (Tiwari et al., 2007; Chongkhong, Tongurai, Chetpattananondh, & Bunyakan, 2007; Berchmans & Hirata, 2008; Deng et al., 2010; Hayyan et al., 2011; Bojan & Durairaj, 2012; De Almeida et al., 2015). As proporções molares etanol/óleo 8:1, 10:1, 12:1, 14:1 e 16:1 foram estudadas inicialmente para avaliar o efeito sobre a acidez e os AGL.

Para determinar a razão molar etanol/óleo ótima, o balão reator de três bocas (capacidade de 125 ml) com 10 g de óleo adicionado do volume requerido de ácido sulfúrico diluído em etanol anidro, foi acoplado ao condensador para refluxo resfriado com água e colocado dentro de um béquer de 500 mL contendo água sob aquecimento. A reação foi conduzida com agitação magnética a 500 rpm.

Após uma hora de reação, o meio reacional foi submetido à purificação (Berchmans & Hirata, 2008; Deng et al., 2010; Bojan & Durairaj, 2012; Machado, 2013) transferindo a mistura para um funil de separação e deixando em repouso por quatro horas no mínimo, seguido da remoção da fase superior contendo água e etanol residual. O catalisador presente na fase oleosa foi retirado por lavagens sucessivas com água destilada a 55 °C, com a verificação da sua neutralização. Ao final a fase éster foi recolhida sobre leito de Na₂SO₄ e filtrada sob vácuo. O valor dos AGL presentes na fração éster foi determinado utilizando o IA. O cálculo da porcentagem de esterificação foi feito utilizando o % AGL inicial do óleo e o % AGL do produto da reação de esterificação, de acordo com a Equação 6.

$$\% \text{ Esterificação} = \frac{\%AGL_{inicial} - \%AGL_{final}}{\%AGL_{inicial}} \times 100 \quad (6)$$

3.4.4. Determinação do tempo de transesterificação alcalina

Foram utilizadas as condições reacionais do ponto central do delineamento experimental para avaliar os tempos de reação. O tempo ótimo de transesterificação foi identificado naquele ensaio que precisou de menor tempo para atingir o maior conteúdo de ésteres etílicos e rendimento da reação.

Os ensaios preliminares baseados nos estudos individuais de transesterificação dos óleos de pinhão manso e palma nos levaram a ajustar as condições reacionais iniciais, toda vez que se tratava de uma mistura binária dos óleos brutos em estudo. Assim, as condições iniciais para a transesterificação convencional no ponto central foram razão de óleos (m/m) pinhão manso/palma 1:2,5, razão molar óleo etanol 1:10, NaOH 1,0 % (m/m), a 900 rpm, 50 °C por 30, 40, 50 e 60 minutos (Freire, 2009; Alves, 2010; Avellaneda, 2010; Goyal et al., 2012; Ali & Tay, 2013; Huerga, Zanuttini, Gross, & Querini, 2014; Narváez et al., 2015), as quais foram ajustadas em função do rendimento da reação estabelecendo os novos valores

para as seguintes variáveis fixas, agitação 500 rpm e temperatura 60 °C, catalisador no ponto central NaOH 0,6 % (m/m) e tempos de reação de 50, 60, 70, 80 e 90 minutos (Figura 1) (Benjumea et al., 2004; Raja, Smart, & Lee, 2011; Bojan & Durairaj, 2012; Ali & Tay, 2013; Huerga et al., 2014; Almeida et al., 2015; Narváez et al., 2015; Verma et al., 2016).

Figura 1. Detalhamento dos estudos da razão molar etanol/óleo na etapa de esterificação e do tempo de reação na etapa de transesterificação.

¹Frequência 20 kHz. m/m equivalente à massa do óleo.

Figura 2. Fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas.

Baseado nos ajustes das condições reacionais expostas anteriormente, no STAU (Sistema de Transesterificação Assistida por Ultrassom) utilizando sonda ultrassônica foi estabelecido inicialmente estudar a determinação do tempo de reação a 3, 6, 9 e 12 minutos no modo pulso a 70% de ciclo de trabalho (Kumar, Kumar, Poonam, & Singh, 2010a, 2010b; Brito et al., 2012; Machado, 2013; Sáez-Bastante, Pinzi, Reyero, et al., 2014; Noipin & Kumar, 2015). Após os ensaios preliminares, em que se observou que um tempo mínimo para a obtenção de conversões e rendimento da reação acima de 80% foi a partir de 1 minuto, ajustou-se a faixa de aplicação do ultrassom para tempos menores 1, 2, 4, e 6 minutos com 70% de ciclo de trabalho (Chand et al., 2010).

3.4.5. Preparação do etóxido de sódio

O etóxido de sódio foi previamente preparado misturando à temperatura ambiente, até a completa dissolução, sob agitação magnética (500 rpm por 20 minutos), quantidades fixadas de catalisador hidróxido de sódio em álcool etílico (99,5%), e deixando-o em repouso, sob refrigeração e ao abrigo da luz por 24 h (Freire, 2009; Paiva, 2010).

3.4.6. Sistema de transesterificação convencional (STC)

A transesterificação foi realizada em condições semelhantes às utilizadas por outros pesquisadores com óleo de pinhão manso e palma (Freire, 2009; Avellaneda, 2010; Raja et al., 2011; Bojan & Durairaj, 2012; Huerga et al., 2014; Narváez et al., 2015; De Almeida et al., 2015); com agitação magnética e controle de temperatura. A reação foi realizada utilizando um balão de três bocas de 125 mL com 10 g (para a determinação do tempo ótimo de reação) e 25 g (para os ensaios do planejamento experimental), ambas com misturas de óleo de pinhão manso e palma, previamente submetidas à etapa de pré-tratamento (esterificação). O balão foi instalado em um recipiente de 1L com água necessária que cobrisse a massa reacional, na sequência, o óleo foi aquecido através do banho de água por placa de aquecimento sob agitação constante até atingir aproximadamente 95 °C para reduzir a umidade (Verma et al., 2016). Após o resfriamento, foi acoplado o condensador resfriado com água e quando o sistema atingiu 60 °C o etóxido de sódio foi adicionado ao reator sob refluxo e agitação constante mantidos durante 50, 60, 70, 80 e 90 minutos para a

determinação do tempo ótimo de reação (Figura 1) e 60 minutos (tempo ótimo), para os ensaios do planejamento experimental.

3.4.7. Sistema de transesterificação assistida por ultrassom (STAU)

A transesterificação foi conduzida de maneira similar aos estudos anteriores (Kumar et al., 2010a; Machado, 2013; Sáez-Bastante, Pinzi, Reyero et al., 2014). As misturas binárias de óleos pré-tratados (item 3.4.3.) em estado líquido e o etóxido previamente preparado (item 3.4.5.) foram colocados no balão reator, com as quantidades necessárias (detalhada no item 3.4.6) e a posição da sonda ultrassônica no interior do meio reacional, de preferência na interface (Brito, 2011), de modo que não houvesse formação de espuma na massa reacional (Sonics, 2004). Quando a temperatura da massa reacional atingiu 50 °C, se ativou o ultrassom de 20 kHz e 130 watts no modo pulso, programado com as seguintes características: 50% de amplitude, 70% de ciclo de trabalho a tempos de 1, 2, 4 e 6 minutos para a determinação do tempo ótimo (Figura 1) e 4 minutos (tempo ótimo), para os ensaios do planejamento experimental. Com essa disposição de vidraria e arranjo instrumental foi impossível de se acoplar o condensador de refluxo (Figura 3). Como normalmente o calor gerado pelas ondas ultrassônicas pode elevar a temperatura da massa reacional (Sonics, 2004; Brito et al., 2012) a valores próximos de 75 °C (Machado, 2013), e provocar a evaporação do etanol; as bocas do reator foram tampadas e a temperatura externa do meio reacional foi mantida a 56°C, através do banho termostatzado.

3.4.8. Tratamento do meio reacional após a reação de transesterificação

A sequência do tratamento da mistura reacional foi realizada de forma similar aos estudos anteriores (Freire, 2009; Alves, 2010; Silva, 2010; Portela, 2011; Goyal et al., 2012; Ali & Tay, 2013), com algumas adequações pelos produtos da reação. A mistura reacional foi transferida a um funil contendo água destilada a 80 °C (~10% do volume reacional) para a separação das fases éster/glicerina, permanecendo em repouso por no mínimo 1 hora. Em seguida a fase éster foi submetida à purificação (remoção dos sais de ácidos graxos, glicerina residual e hidróxido de sódio) empregando alíquotas de ~10% v/m de água destilada a 80°C. O pH da água de lavagem foi acompanhado até neutralização. Após a lavagem, os ésteres

isolados foram submetidos à evaporação (etanol e água residual) em evaporador rotativo por 30 minutos a 70°C sob pressão reduzida (22 mmHg). Finalmente os ésteres foram recolhidos em leito de Na_2SO_4 anidro durante a filtração a vácuo em papel filtro e armazenado sob refrigeração a 10 °C até análise (Figura 2).

O cálculo do rendimento da reação foi feito baseando-se na equação de Sangaletti (2012):

$$R = \frac{Me \times 100}{M} \quad (7)$$

em que,

R = rendimento da reação (%)

M = massa da mistura binária de óleo esterificado utilizado na etanólise

Me = massa da reação após purificação

Figura 3. Reator e sonda ultrassônica no banho termostatizado.

3.4.9. Desenho experimental e análise de superfície de resposta

Para o estudo da produção de biodiesel por transesterificação alcalina convencional e assistida por sonda ultrassônica foi adotado o planejamento composto central - 2^3 com

pontos centrais e axiais. O delineamento permitiu observar os efeitos dos fatores que determinaram quais são as condições de transesterificação que levam a estabelecer os parâmetros adequados, que permitiram obter os maiores rendimentos em ésteres etílicos para ambos os sistemas. Assim, foram empregados cinco níveis de cada uma das variáveis explanatórias: proporção da mistura binária dos óleos de palma/pinhão manso (PO), relações molares de álcool/óleo (RM) e concentrações do catalisador (C) (Tabela 5), sendo que ao final o efeito de cada fator independente e de suas interações foi avaliado.

O delineamento experimental contou com 17 ensaios que foram realizados de forma aleatória com repetição do ponto central (Tabela 6). Cada ensaio foi realizado em duplicata.

A partir dos resultados de rendimento em ésteres etílicos, foi realizada a análise de regressão múltipla e ajuste de modelos matemáticos pelo método de superfície de resposta.

Tabela 5. Fatores e níveis adotados na etapa de transesterificação alcalina convencional e assistida por ultrassom.

Fatores	Unidade	Níveis				
		-1,68	-1	0	+1	+1,68
Proporção óleos (PO) (pinhão manso/palma)	m/m	1:10	1:4,5	1:2,5	1:1,7	1:1,4
Relação molar (RM) (óleo/etanol)	Molar	1:6	1:7,6	1:10	1:12,4	1:14
Concentração (C) de NaOH	% m/m	0,20	0,36	0,60	0,84	1,00

** Determinação dos níveis das variáveis do X codificado para não codificado:

$$PO = 0,40 + 0,18X; RM = 10 + 2,38X \text{ e } C = 0,6 + 0,24 X$$

Após a análise dos efeitos, os termos não significativos ($p > 0,05$) foram eliminados e então foi ajustada uma equação polinomial de segunda ordem (equação 8), que descreve a relação entre a variável resposta (teor de ésteres etílicos) com as variáveis explanatórias (PO, RM, C).

$$R = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1+1}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (8)$$

Em que:

R = rendimento em ésteres etílicos (%)

β_0 = coeficiente de regressão do termo intercepto

β_i = coeficiente de regressão do termo linear

β_{ii} = coeficiente de regressão do termo quadrático

β_{ij} = coeficiente de regressão do termo de interação

X_i e X_j = variáveis explanatórias codificadas

Tabela 6. Matriz do Planejamento composto centrais - 2^3 para o biodiesel etílico das misturas de óleo de pinhão manso e palma

Ensaio	Tipo ponto	Nível de variáveis [(Código) Real]		
		Óleos pinhão manso/palma (m/m)	Relação molar óleo/etanol (m/m)	NaOH (% m/m)
1	Fatorial	(-1)1:4,5	(-1)1:7,6	(-1)0,36
2	Fatorial	(+1)1:1,7	(-1)1:7,6	(-1)0,36
3	Fatorial	(-1)1:4,5	(+1)1:12,4	(-1)0,36
4	Fatorial	(+1)1:1,7	(+1) 1:12,4	(-1)0,36
5	Fatorial	(-1)1:4,5	(-1)1:7,6	(+1)0,84
6	Fatorial	(+1)1:1,7	(-1)1:7,6	(+1)0,84
7	Fatorial	(-1)1:4,5	(+1)1:12,4	(+1)0,84
8	Fatorial	(+1)1:1,7	(+1)1:12,4	(+1)0,84
9	Central	(0)1:2,5	(0)1:10	(0)0,60
10	Central	(0)1:2,5	(0)1:10	(0)0,60
11	Central	(0)1:2,5	(0)1:10	(0)0,60
12	Axial	(-1,68)1:10	(0)1:10	(0)0,60
13	Axial	(+1,68)1:1,4	(0)1:10	(0)0,60
14	Axial	(0)1:2,5	(-1,68)1:6	(0)0,60
15	Axial	(0)1:2,5	(+1,68)1:14	(0)0,60
16	Axial	(0)1:2,5	(0)1:10	(-1,68)0,20
17	Axial	(0)1:2,5	(0)1:10	(+1,68)1,00

Os modelos obtidos foram avaliados com base no coeficiente de determinação (R^2) e no teste F (Khuri & Cornell, 1987). O teste F , que testa a significância da regressão e da falta de ajuste do modelo, foi realizado por meio da análise de variância com auxílio do aplicativo “Statistica 13” com nível de confiança de 95%. Os gráficos de superfície e de contorno foram obtidos pelo modelo linear ou quadrático ajustado onde, se manteve constante uma variável explanatória enquanto foram mudadas as outras duas variáveis.

3.4.10. Caracterização do biodiesel

Os procedimentos laboratoriais para a caracterização do biodiesel dos três melhores ensaios (maiores teor de ésteres etílicos e rendimento da reação) foram realizados de acordo com as normas vigentes. O teor de ésteres etílicos (% massa), método que determina a concentração total de ésteres em biodiesel por cromatografia gasosa e padronização externa seguiu a norma da ABTN NBR 15764 (2012). Utilizou-se o cromatógrafo Shimadzu GC-2010 plus AF, equipado com coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 95% de dimetilpolisiloxano e 5% de fenil metilpolisiloxano de 30 m x 0,32 mm x 0,1 μ m, com detector de ionização por chama de hidrogênio, com injetor tipo *on-column*. O gás de arrastre foi o hidrogênio com velocidade linear de 35 mL/min e de ar sintético 350 mL/min. A amostra diluída em clorofórmio foi transferida para o amostrador automático e foi injetado 0,5 μ L da solução da amostra. A programação de temperatura do forno foi 50 °C (1 min), 15 °C/min até 180 °C (mantido por 0 min), 7 °C/min até 230 °C (mantido por 0 min), 20 °C/min até 380 °C (10 min). Os ésteres etílicos foram quantificados através de uma curva padrão de estearato de etila (Sigma-Aldrich), obtida previamente para possibilitar integração das áreas dos picos.

O índice de Acidez (mg KOH/g) foi determinado por titulação ácido-base, pelo método Ca 5a-40 da AOCS (2003) (ABNT NBR 14448). O teor de água em mg/kg foi conduzido em titulador automático Karl Fischer KF-1000 segundo o método Ca 2e-84 da AOCS (2003).

A estabilidade à oxidação (h) do biodiesel foi analisada em equipamento Rancimat com base no método EN14112, no qual 3 g de cada amostra foram pesadas no tubo e submetidas a aquecimento a 110 °C sob fluxo de ar seco com velocidade de 10 l/h (item 3.4.1.4.).

A massa específica (kg/m^3) foi determinada pelo método Cc 10c-95 (AOCS, 2003), usando um picnômetro de vidro Gay-Lussac a 20 °C, previamente calibrado.

As propriedades fluidodinâmicas determinadas foram a Viscosidade cinemática (mm/s^2), a 40 °C, conforme norma ABTN NBR 10441 (item 3.4.1.5.); o Ponto de entupimento de filtro a frio (°C) (ASTM 06071-16) e o Ponto de fluidez (PEA 13 REV 05). Os dois últimos foram feitos no Laboratório de análises de combustíveis automotivos – LACAUT – CRQ 04206 da Universidade Federal do Paraná.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização físico-química dos óleos brutos de pinhão manso e palma

Na Figura 4 se apresentam os óleos brutos de pinhão manso obtido por extração mecânica a frio (prensa contínua “expeller”) e de palma obtido por extração mecânica a quente. Quando observados à temperatura ambiente o óleo de pinhão manso é líquido e de cor amarela, e o óleo de palma semissólido e de cor vermelha-alaranjada característica. Tiwari et al. (2007) descreveram o óleo de pinhão manso bruto como tendo cor amarelo esverdeado escuro e Melo (2007), com uma coloração amarelada clara obtida por extração com solvente, assim sendo, a diferença pode ser atribuída a fatores como a variabilidade genética e condições de cultivo, além do processo da extração. No caso do óleo de palma bruto, a coloração é devida ao alto conteúdo de carotenoides (Gunstone, 2005; Gibon, De Greyt & Kellens, 2007; Avellaneda, 2010; Dias, 2015), e seu aspecto denso, às proporções aproximadamente iguais de ácidos graxos saturados e insaturados (Avellaneda, 2010; Mba, Dumont & Ngadi, 2015).

Figura 4. Óleos brutos de pinhão manso (A) e palma (B).

A Tabela 7 apresenta as características físico-químicas dos óleos de pinhão manso fornecidos por VERDAL R.S.M. PERU S.A.C. e pelo INIA, e o óleo de palma fornecido por INDUPALSA. Observa-se que os valores de acidez do óleo de pinhão

manso de VERDAL e o óleo de palma são altos, 26,5 mg KOH/g e 4,8 mg KOH/g, e que expressos em termos de teor de AGL, são de 13,3% e 2,2%, respectivamente.

A utilização de óleos brutos com acidez tão alta na produção de biodiesel por transesterificação alcalina demanda alguns cuidados, haja vista o limite máximo tolerado ser de 1% AGL para um bom rendimento em ésteres (Tiwari et al., 2007; Berchmans & Hirata, 2008; Deng et al., 2010; Hayyan et al., 2015). A acidez é um fator que interfere na reação de transesterificação alcalina desativando o catalisador, formando sais de ácidos graxos (sabões) e emulsões, além de impedir a separação da glicerina e originar perdas no rendimento de éster (Berchmans & Hirata, 2008; Pinzi et al., 2009; Brasilino, 2010). De fato, a alta acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que, na câmara de combustão afeta a estabilidade térmica e oxidativa do combustível (Freire, 2009).

Tabela 7. Características físico-químicas dos óleos de pinhão manso e palma.

Característica	Unidade	Óleo bruto		
		Pinhão manso		Palma
		VERDAL	INIA	
Índice de acidez ¹	mg KOH/g	26,5 ± 0,08	0,7 ± 0,07	4,8 ± 0,2
Ácido graxo livre ¹	%	13,3 ± 0,04	0,37 ± 0,003	2,2 ± 0,1
Matéria insaponificável ¹	% m/m	0,5 ± 0,02	--	0,8 ± 0,09
Índice de saponificação ¹	mg KOH/g	196,2 ± 5,0	--	203,3 ± 0,5
Índice de peróxido ¹	meq O ₂ /kg	1,2 ± 0,002	--	2,3 ± 0,007
Índice de iodo calculado	g I ₂ /100 g	--	100,4	53,3
Estabilidade à oxidação 110 °C ¹	h	19,0 ± 0,7	--	24,4 ± 0,6
Umidade e matérias voláteis ¹	%	1,09 ± 0,01	--	0,62 ± 0,007
Teor de água	%	--	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,02
Massa específica 40 °C ¹	kg/m ³	907,3 ± 0,002	--	902,7 ± 0,001
Viscosidade 40 °C ¹	mm ² /s	--	42,4 ± 0,01	--
Viscosidade 60 °C ¹	mm ² /s	--	--	25,2 ± 0,01
γ-tocoferol	mcg/g	--	17,44 ± 0,95	--
γ-tocotrienol	mcg/g	--	112,12 ± 2,5	--

¹Resultados relativos à média ± desvio padrão.

De acordo com Alves (2010), todo óleo ou gordura possui alguma porcentagem de acidez decorrente da hidrólise parcial dos triacilgliceróis que gera AGL, seja por um processo natural do metabolismo bioquímico da oleaginosa, pela ação das lipases endógenas seja pelo estado de conservação dessa matéria-prima, pela alteração da umidade relativa do ar e crescimento fúngico (Regitano-d'Arce, 2006a) ou até mesmo, em virtude dos processos de germinação, em condições de alta umidade da semente (Santos et al., 2011). Com isso, é provável que o óleo de pinhão manso bruto fornecido pela empresa VERDAL R.S.M. PERU S.A.C. tenha apresentado elevada acidez devido aos frutos não terem sido submetidos à separação das sementes da polpa para a secagem, comprovada também, pela presença significativa da umidade e matérias voláteis de 1,09% no óleo. Um resultado menor (0,875%) foi encontrado por Alves (2010), mesmo assim, são conteúdos que reduzem a eficiência da reação de transesterificação alcalina.

Quando a colheita dos frutos é feita no estágio de coloração marrom-amarelado, além de possibilitar bons rendimentos em óleo, isso permite a obtenção de óleo com índice de acidez menor, sendo esse o ponto de maturação mais indicado para a realização da colheita dos frutos e sementes de pinhão manso para fins industriais (Santos et al., 2012; Garay et al., 2012). Mas esta prática não acontece na cultura de pinhão manso devido à falta de equipamentos mecânicos (Santos et al., 2011) e de disponibilidade de mão-de-obra para colheita, fazendo com que os frutos fiquem na planta até secar, e durante esse período, havendo colheita tardia, a hidrólise pode acontecer, resultando em elevada acidez do óleo (Santos et al., 2011).

No caso do óleo de palma, o teor de 2,2% de AGL pode ser atribuído ao atraso no processamento dos frutos durante o processo de extração, fato que pode acontecer com certa regularidade devido à impossibilidade de se secarem os frutos para armazenar. Porém, se pode considerar um teor intermediário quando comparado com aqueles de 0,15% reportados por Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi et al. (2014), 2,14% por Avellaneda (2010), 2,21% por Melo (2010), 6,1% por Berchmans & Hirata (2008) e 7,4% por Almeida et al. (2015).

Assim, vários fatores podem influenciar a acidez de um óleo vegetal, e este está diretamente relacionado com a qualidade da matéria-prima (tratamento dado às sementes durante o pós-colheita e armazenamento) (Regitano-d'Arce, 2006a), com o

processamento e, principalmente, com as condições de conservação dos óleos vegetais (Melo, 2010), manuseio inadequado e inapropriado armazenamento (Berchmans & Hirata, 2008). Por isso, é considerável levar em conta, que a decomposição dos glicerídeos é acelerada por variações na temperatura e pela água e a deterioração oxidativa é favorecida pela elevada acidez (Freire, 2009).

Por conseguinte, a acidez é uma das principais características que confere não somente qualidade aos óleos vegetais (Berchmans & Hirata, 2008; Freire, 2009), pois os índices elevados de acidez indicam estados de degradação avançados, que afetam a estabilidade térmica e oxidativa dos óleos e combustível (Freire, 2009; Brasilino, 2010); como também é um parâmetro muito decisivo, uma vez que determina o processo necessário para transformar o óleo em biodiesel (Huerga et al., 2014).

Sendo assim, na literatura tem várias pesquisas sobre transesterificação usando óleo de pinhão manso com diversos teores de acidez, seja este bruto, pré-tratado ou refinado, consequentemente variados rendimentos em biodiesel (Tiwari et al., 2007; Berchmans & Hirata, 2008; Freire, 2009; Alves, 2010; Brasilino, 2010; Deng et al., 2010; Kumar et al., 2011; Bojan & Durairaj, 2012; Huerga et al., 2014). De modo similar encontramos com óleo de palma e seus coprodutos com diferentes teores de acidez em pesquisas sobre o processo de produção de biodiesel (Avellaneda, 2010; Hayyan et al., 2011; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi et al., 2014; Hayyan et al., 2015; Almeida et al., 2015).

Em relação à presença da **Matéria Insaponificável** (0,5% para o pinhão manso e 0,8% para a palma), estes valores estiveram na faixa comum aos óleos e gorduras, geralmente entre 0,3 e 2,0% (Shahidi, 2005). Valores similares foram encontrados em outros estudos, 0,4% para o óleo de pinhão manso (Gunstone & Harwood, 2007; Becker & Makkar, 2008), e entre 0,29% e 2,01% para o óleo de palma (Avellaneda, 2010; Dias, 2015). Os insaponificáveis expressam, principalmente, a presença de esteróis, hidrocarbonetos (esqualeno e carotenoides), tocoferóis ou tocotrienóis e os produtos de oxidação (Scrimgeour, 2005; Om Tapanes, Aranda, Carneiro & Antunes, 2008). Em geral são álcoois primários e hidrocarbonetos que não afetam a reação geral de transesterificação, pois não requerem álcool para a esterificação e diminuem em muito pouco o álcool total usado na transesterificação. Mas a presença de matéria

insaponificável em biodiesel levanta questões sobre o destino desses materiais durante a combustão (Reaney, Hertz & McCalley, 2005).

Os tocotrienóis ocorrem principalmente em óleo de palma (Shahidi, 2005, Gunstone, 2005) dos quais o isômero γ -tocotrienol é o composto de maior atividade antioxidante (Dias, 2015). Para este estudo, no óleo de pinhão manso bruto se encontraram 17,44 mcg/g de γ -tocoferol e 112,2 mcg/g de γ -tocotrienol. A diferença é notável em relação ao teor de γ -tocoferol (197,33 mcg/g) presente no óleo de palma relatado por Dias (2005).

Os valores de **Índice de Saponificação (IS)** dos óleos brutos de pinhão manso (196,2 mg KOH/g óleo) e de palma (203,3 mg KOH/g óleo) resultaram próximos ou dentro da faixa dos óleos *commodity*, no caso de óleo de pinhão manso quando comparado aos óleos de linhaça e azeitona (Scrimgeour, 2005). O valor de saponificação reflete o comprimento das cadeias de ácidos graxos (Scrimgeour, 2005; Stavarache et al., 2007), quanto maior o valor de saponificação, menor a cadeia de ácidos graxos (Stavarache et al., 2007). Deste modo, aquela diferença de IS é conferida pela presença dos ácidos graxos predominantes, palmítico e oléico na palma e oléico e linoléico no pinhão manso (Tabela 8).

Por outro lado, Ribeiro et al. (2010), estudando os efeitos do tempo de armazenamento, sobre as propriedades físico-químicas de óleo de pinhão manso encontraram que o índice de saponificação variou de 202 para 196 mg KOH/g após 8 meses de armazenamento, demonstrando a ocorrência de degradação por processos hidrolíticos. Outros pesquisadores obtiveram IS de 182 mg KOH/g (Alves, 2010), 191 mg KOH/g óleo bruto armazenado por um ano (Deng et al., 2010), 193,55 mg KOH/g (Akbar et al., 2009), 197 mg KOH/g (Becker & Makkar, 2008), 199 mg KOH/g (Kumar et al., 2010b), 201,72 mg KOH/g (Portela, 2011) e 208,27 mg KOH/g (Kywe & Oo, 2009).

No caso da palma se encontraram também variados IS derivados da natureza e tipo de óleo estudado como: 194,5 mg KOH/g o óleo de palma bruto analisado por Benjumea et al. (2004), 206,25 mg KOH/g de lama oleosa de palma (efluente de recuperação de óleo bruto) (Hayyan et al., 2011), 192,4 mg KOH/g óleo de palma industrial misto (óleo de palma bruto ácido e lama oleosa de palma) (Hayyan et al., 2015), 203 mg KOH/g óleo de palma de grau comestível comercial (Stavarache et al., 2007) e entre 218,3 e 242,7 mg KOH/g óleo de palma para consumo (Olorunfemi et al.,

2014). Sempre que, o valor de saponificação resulta alto, é um indicativo para que o óleo de palma seja destinado para a fabricação de sabão e não para o consumo (Olorunfemi et al., 2014), sabendo que a o padrão de qualidade do CODEX STAN 210–1999 está entre 190-209 mg KOH/g.

Os valores do **índice de peróxido** dos óleos brutos de pinhão manso e palma (1,2 e 2,3 meq O₂/kg óleo, respectivamente) atestam a baixa oxidação lipídica que apresentam estes óleos, apesar do alto teor de AGL do óleo de pinhão manso. Provavelmente, o baixo índice de peróxido é devido aos efeitos antioxidantes das substâncias próprias como os carotenoides, fenólicos, tocoferóis e tocotrienóis no caso da palma (Shahidi, 2005; Gunstone, 2005; Dias, 2015; Mba et al., 2015) e dos conferidos neste estudo de γ -tocoferol e γ -tocotrienol no óleo de pinhão manso (Tabela 7). A boa qualidade desses óleos pode ser atribuída também, ao rápido congelamento (-17 °C) a que foram submetidos assim que recebidos, decorridos 5 dias à temperatura ambiente do transporte do Perú a Piracicaba-Brasil.

A determinação do índice de peróxido (IP) em óleos vegetais torna-se importante à medida que serve como estimativa do grau de degradabilidade da matéria-prima selecionada para produção do biocombustível, considerado como dado auxiliar na aceitabilidade dos mesmos (Melo, 2010).

A presença de peróxidos é totalmente indesejável em óleos e gorduras, pois pressupõem processos degradativos (Ribeiro et al., 2010; Melo, 2010). Mesmo assim, o CODEX STAN 210–1999 estabelece valores limites para alguns óleos vegetais de até 15 meq O₂/kg quando se trata de óleos prensados a frio.

Em óleo de pinhão manso submetido à degomagem aquosa, Ribeiro et al. (2010) encontraram um aumento de 12 até 17 meq O₂/kg óleo, no início e após 8 meses de armazenamento à temperatura ambiente, indicando a existência da degradação oxidativa como consequência das condições de armazenamento. Por outro lado, outros autores também estudaram o óleo de pinhão manso visando a produção de biodiesel, e encontraram valores de IP de 1,93 meq O₂/kg óleo até 9,76 meq O₂/kg óleo (Akbar et al., 2009; Melo, 2010; Alves, 2010).

Assim também, o óleo de palma para fins de produção de biodiesel apresenta resultados de IP variando entre 2,1 meq O₂/kg óleo e 33,06 meq O₂/kg óleo (Melo,

2010; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi et al., 2014; Almeida et al., 2015; Hayyan et al., 2015).

Quanto ao **índice de iodo**, que é um parâmetro que reflete a insaturação independentemente da proporção relativa dos compostos mono-, di-, tri- e poli-insaturados (Pinzi et al., 2009), o pinhão manso apresenta um valor claramente maior (100,4 g I₂/100 g óleo) que da palma (53,3 g I₂/100 g óleo) em virtude de sua alta proporção em AGI (Tabela 8). Quanto maior o valor encontrado para este índice, maior o grau de insaturação, servindo como indicativo de maior suscetibilidade à oxidação (Melo, 2010) e, para o biodiesel, também está relacionado com a baixa estabilidade oxidativa causando a formação de vários produtos de degradação, o qual pode negativamente afetar o desempenho do motor (Pinzi et al., 2009).

Neste estudo, o índice de iodo de ambos os óleos brutos apresentaram valores próximos aos relatados na literatura. Assim sendo, o pinhão manso apresentou entre 100,1 e 103,62 g I₂/100 g óleo (Becker & Makkar, 2008; Kywe & Oo, 2009; Akbar et al., 2009), 99 g I₂/100 g óleo degomado (Ribeiro et al., 2010), entre 89,1 e 110 g I₂/100 g óleo extraído com solvente e entre 100 e 102 g I₂/100 g óleo extraído por pressão (Huerga et al., 2014) e 99,4 g I₂/100 g para o éster metílico (Melo, 2007). Para a palma foram reportados valores entre 48 e 53,73 g I₂/100 g óleo bruto (Stavarache et al., 2007; García de Sotero et al., 2008; Avellaneda, 2010), 56,7 g I₂/100 g mistura de óleo de palma industrial (Hayyan et al., 2015) e 52,9 g I₂/100 g para o éster etílico (Nikhom & Tongurai, 2014).

Finalmente ambos os óleos apresentaram valores inferiores a 120 g I₂/100 g, que é o limite definido pela Norma Europeia para o biodiesel (EN 14214), assim eles se tornam atraentes para a produção de biodiesel, visto que o biodiesel apresenta índice de iodo semelhante aos dos triacilgliceróis precursores do combustível.

Em relação às **propriedades físicas** dos óleos brutos, o pinhão manso apresentou maior **massa específica** (907,3 kg/m³) que a palma (902,7 kg/m³), ambas determinadas a 40 °C. Essa diferença se sustenta pela quantidade maior dos ácidos graxos de cadeia longa presente no óleo de pinhão manso, principalmente do C18:2 (Tabela 8). Por outro lado, Verma et al. (2016) encontraram massa específica de 919 Kg/m³ em óleo de palma adquirido no mercado de consumo, indicando provavelmente algum grau de refino ou fracionamento do óleo. Quanto à **viscosidade**,

o pinhão manso expressou 42,4 mm²/s a 40 °C e a palma 25,2 mm²/s a 60 °C. Frente a uma ampla variedade de valores relatados por outros autores, que variam em função da temperatura de determinação e o tipo de óleo (bruto ou refinado), o pinhão manso resultou próximo aos encontrados por Akbar et al. (2009) de 42,88 mm²/s à temperatura ambiente e por Freire (2009) de 40,27 mm²/s. No caso da palma, está próximo a 20,07 mm²/s observado por Almeida et al. (2002).

Os óleos vegetais têm sido bastante aceitos e utilizados na produção de biodiesel, apesar de algumas dificuldades que surgiram inicialmente devido à viscosidade natural desses óleos e ao baixo poder de ignição desse material (Freire, 2009). Num estudo sobre misturas de óleo de pinhão manso com diesel, Agarwal & Agarwal (2007) observaram uma pobre atomização como combustível. Assim, a viscosidade elevada é um grande problema na utilização de óleo vegetal como combustível para motores diesel, porém a modificação do combustível destina-se principalmente a reduzir a viscosidade para eliminar os problemas relacionados ao fluxo / atomização (Agarwal & Agarwal, 2007).

4.1.1. Perfil de ácidos graxos dos óleos brutos de pinhão manso e palma

A Tabela 8 apresenta o perfil de ácidos graxos dos óleos de pinhão manso e palma. No óleo de pinhão manso, os ácidos graxos oléico (43,4%), linoléico (35,8%) e palmítico (13,1%) foram os de maior proporção, e o ácido linolênico, ácido araquídico e ácido 11-eicosanóico os de menor proporção, deste modo resultando muito similar aos relatados por Melo (2007), Akbar et al. (2009), Deng et al. (2010) e Silveira (2012). Complementarmente alguns autores declararam que o óleo de pinhão manso tem uma composição em ácidos graxos e propriedades semelhantes aos óleos comestíveis (Sarin et al., 2007; Om Tapanes et al., 2008).

No óleo de palma bruto predominaram o ácido palmítico (42,5%), o ácido oléico (40,2%) e o ácido linoléico (10,3%). O palmítico (P) e o oléico (O) variaram inversamente quando comparado com o relato de Sotero et al. (2008), ácido palmítico (45,2%) e ácido oléico (36,5%), óleo proveniente do mesmo cultivar produzido também na região amazônica do Perú (bacia Manítí, região Loreto-Perú). A mesma tendência (P/O) se observa com os indicados por Carvalho (2011), 46,8 % e 37,6 % para o óleo

fornecido por Agropalma, Pará-Brasil, por Sáez-Bastante, Pinzi, Reyero et al. (2014), 45,5% e 38,0% para o óleo fornecido por Químics Dalmau, Barcelona-Espanha, e por Almeida et al. (2015), 44,5% e 38,6% para o óleo provido por Lípidos Santiga S.A., Barcelona-Espanha. Sendo o mesmo cultivar, a diferença mais provavelmente se deve às condições ambientais locais da produção da palma.

Conhecer a composição em ácidos graxos torna-se de grande interesse, já que o comprimento da cadeia carbônica e o número de duplas ligações estão diretamente ligados e determinam as características dos ácidos graxos e, conseqüentemente, dos triacilgliceróis do óleo e do biodiesel (Silveira, 2012).

Tabela 8. Perfil de ácidos graxos dos óleos brutos de pinhão manso e palma.

Ácido graxo	Nomenclatura	Porcentagem (%)	
		Pinhão manso INIA	Palma
12:0	Láurico	----	0,1
14:0	Mirístico	----	0,6
16:0	Palmítico	13,1	42,5
16:1	Palmitoléico	0,6	0,1
18:0	Estearico	6,5	5,4
18:1	Oléico	43,4	40,2
18:2	Linoléico	35,8	10,3
18:3	Linolênico	0,2	0,2
20:0	Araquídico	0,2	0,4
20:1	11-Eicosanóico	0,1	0,2
Σ Saturados		19,8	49,0
Σ Insaturados		80,2	51,0
M (g/mol)		866,2	813,3

M: Massa molar média

As somatórias de **ácidos graxos insaturados** demonstraram que óleo de pinhão manso bruto é rico, com 80,2% de AGI, mais ainda quando comparado ao óleo de palma bruto que tem 51,0%. Portanto, se pode predizer o maior grau de susceptibilidade à oxidação do óleo de pinhão manso, além de conter dentre os insaturados, ácidos graxos de mais de uma dupla ligação (linoléico 35,781% e

linolênico 0,178%). Em geral outros estudos relatam que o óleo de pinhão manso tem AGI na ordem de 72,72% até 79,5% (Melo, 2007; Akbar et al., 2009; Deng et al., 2010; Silveira, 2012). Entretanto, para o óleo de palma foram encontrados conteúdos menores de AGI, de 45,9% até 48,5% (Crabbe, Nolasco-Hipolito, Kobayashi, Sonomoto & Ishizaki, 2001; Sotero et al., 2008; Carvalho, 2011; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi, et al., 2014).

Particularmente quando o biodiesel é produzido de fontes altamente insaturadas, este pode oxidar mais rapidamente que o diesel convencional (Pinzi et al., 2009). O ideal para a produção de biodiesel seria que os óleos em estudo apresentassem melhor equilíbrio entre os conteúdos de ácidos graxos saturados e/ou poli-insaturados, devendo ser constituídos principalmente por ácidos monoinsaturados como os ácidos oléico e palmitoléico (Pinzi et al., 2009), evitando-se, assim, altos pontos de congelamento e alta sensibilidade oxidativa (Akbar et al., 2009). No caso do óleo e o biodiesel de palma resultariam com alta viscosidade e baixas propriedades de fluxo a frio (Sarin et al., 2007), porém altamente resistentes à oxidação (Sarin et al., 2007; Mekhilef et al., 2011).

Quanto à **massa molar média (M)**, os óleos foram considerados como se estiveram compostos por triacilgliceróis de um só tipo de ácido graxo, ponderado a partir do perfil de ácidos graxos (APÊNDICE A). Assim, o óleo de pinhão manso bruto fornecido pelo INIA possui uma M de 866,2 g/mol maior que do óleo de palma bruto de 813,3 g/mol. A presença dos AGL influencia diretamente na redução do valor da massa molar média; neste caso os óleos brutos apresentaram 0,37% AGL (pinhão manso) e 2,2% AGL (palma). Assim, para o pinhão manso foram obtidos valores próximos ao do óleo bruto da Bionasa Combustível Natural S.A. (Porangatu/GO, Brasil), 872,6 g/mol (Silva et al., 2010) e do óleo do Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR), 860 g/mol (Carvalho, 2011). Para a palma foram encontrados valores maiores, o óleo bruto da Malásia com M de 847,3 g/mol (Crabbe et al., 2001) e do óleo da Agropalma (Pará), de 864 g/mol (Carvalho, 2011).

4.1.2. Caracterização química das misturas binárias dos óleos brutos de pinhão manso e palma

Após a mistura dos óleos brutos de pinhão manso-INIA e palma foram determinadas o perfil de ácidos graxos (Tabela 9). Assim, as misturas binárias dos óleos brutos apresentaram o ácido oléico como o ácido graxo predominante seguido do ácido palmítico. À medida que o óleo de pinhão manso aumentava sua proporcionalidade na mistura binária dos óleos brutos de 9,1% até 41,7%, o ácido oléico aumentou ligeiramente a sua presença de 41,5% até 42,2% e o ácido palmítico diminuiu de 39,0% até 29,3%. Consequentemente, a mesma tendência foi observada na somatória dos AGI que aumentou de 54,6% até 63,9% e os saturados diminuíram de 45,4% até 36,1%. Assim, o incremento dos AGI e, consequentemente, a redução dos AGS na medida em que aumentava a proporção do óleo de pinhão manso na mistura binária, deveriam influenciar melhorando as propriedades fluidodinâmicas do óleo e do biodiesel, quando comparados ao óleo e biodiesel de palma.

Tabela 9. Variação da composição de ácidos graxos (%) das misturas binárias dos óleos brutos de pinhão manso-INIA e palma.

Ácido graxo	Mistura binária dos óleos				
	1PM10P	1PM4,5P	1PM2,5P	1PM1,7P	1PM1,4P
12:0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
14:0	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
16:0	39,0	36,4	33,0	30,5	29,3
16:1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3
18:0	5,5	5,6	5,7	5,8	5,9
18:1	41,5	41,7	42,1	42,4	42,2
18:2	12,7	15,0	17,9	20,0	21,1
18:3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
20:0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
20:1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Σ Saturados	45,4	42,8	39,4	36,9	36,1
Σ Insaturados	54,6	57,2	60,6	63,1	63,9

PM: pinhão manso; P: palma.

O índice de acidez e o AGL (Tabela 10) também diminuíram à medida que aumentou a proporção do óleo de pinhão manso na mistura binária dos óleos brutos (pinhão manso/palma), devido à baixa acidez inicial do óleo de pinhão manso (0,7 mg KOH/g). Na M se observou que, à medida que aumentou a proporção do óleo de pinhão manso na mistura binária aumentou a M, de 815,46 g/mol até 830,99 g/mol, devido à maior M do óleo de pinhão manso e à redução dos AGL da mistura binária.

Tabela 10. Características químicas das misturas binárias dos óleos brutos de pinhão manso-INIA e palma.

Características	Mistura binária				
	1PM10P	1PM4,5P	1PM2,5P	1PM1,7P	1PM1,4P
Índice de acidez (mg KOH/g) ¹	4,4±0,06	4,0±0,13	3,9±0,05	3,4±0,01	3,3±0,01
Ácido graxo predominante	Oléico	Oléico	Oléico	Oléico	Oléico
AGL (%) ¹	2,2±0,02	2,0±0,06	1,9±0,02	1,7±0,05	1,7±0,005
M (g/mol)	815,46	820,30	823,96	829,58	830,99

¹Resultados relativos à média ± desvio padrão.

Entretanto, a mistura binária de óleos brutos obtido com pinhão manso-VERDAL de alta acidez (13% AGL) nos levaram, conseqüentemente, a obter misturas com alta acidez, de 3,3% AGL até 6,8% AGL (Tabela 11). Neste caso, quanto maior a proporção do óleo de pinhão manso-VERDAL na mistura binária, maior foi o teor de AGL.

Todas as misturas binárias dos óleos brutos apresentadas nas Tabelas 10 e 11 apresentaram AGL acima de 1%. Isto determinou que não se procedesse à transformação direta das misturas dos óleos em biodiesel (transesterificação alcalina), visto que um excesso de AGL, quando se usam hidróxidos como catalisador, levaria a reações de saponificação competindo com a reação de transesterificação (Alves, 2010), conseqüentemente um rendimento insatisfatório de biodiesel (Tiwari et al., 2007). Vários autores demonstraram que um valor da acidez, acima de 2 mg de KOH/g óleo é inadequado para a transformação do óleo em biodiesel, que leva à perda considerável do rendimento (Berchmans & Hirata, 2008; Alves, 2010; Deng et al., 2010; Bojan & Durairaj, 2012).

Em vista disso, os pesquisadores Berchmans & Hirata (2008), Deng et al. (2010), Hayyan et al. (2011), Bojan & Durairaj (2012) e Machado (2013) incorporaram no processo de produção de biodiesel, a etapa de esterificação ácida como pré-tratamento melhorando notadamente o rendimento.

Tabela 11. Características químicas das misturas binárias dos óleos brutos de pinhão manso-VERDAL e palma.

Características	Mistura binária				
	1PM10P	1PM4,5P	1PM2,5P	1PM1,7P	1PM1,4P
Índice de acidez (mg KOH/g) ¹	6,7±0,2	8,6±0,12	11,1±0,2	12,9±0,13	13,6±0,2
AGL (%) ¹	3,3±0,08	4,3±0,06	5,6±0,06	6,5±0,05	6,8±0,09
Estabilidade à oxidação 110°C (h) ¹	22,4±0,4	20,4±0,4	19,0±0,9	18,4±0,3	10,6±0,3

¹Resultados relativos à média ± desvio padrão.

4.1.3. Estabilidade à oxidação

Além das características químicas necessárias para a matéria-prima destinada para a produção de biodiesel, um critério de grande importância é a estabilidade oxidativa do óleo (Sarin et al., 2007; Sangaletti, 2012). Neste estudo, ambos os óleos brutos apresentaram altos valores de período de indução (PI), a palma com 24,4 h e o pinhão manso com 19 h (Figura 5). No entanto, Melo (2010) demonstrou PI menores, 2,64 h para o óleo de palma e 12,36 h para o óleo de pinhão manso, ambos os óleos produzidos no Brasil que após a extração, foram submetidos à secagem em estufa sob ar forçado a 60 °C por 1 h. Portela (2011) que trabalhou com frutos e sementes de pinhão manso de Uberlândia – MG encontrou PI altos, porém ainda menores, 17,03 h em óleo bruto e 12,38 h em óleo refinado.

Os óleos vegetais com maior percentual de insaturações tendem a apresentar menores valores de PI (Melo, 2010). Para este estudo, a alta estabilidade à oxidação do óleo da palma bruto se deve à presença significativa dos AGS (48,96%) (Sarin et al., 2007; Mekhilef et al., 2011), e provavelmente também à presença de compostos antioxidantes próprios como os carotenoides, tocoferóis e tocotrienóis (Om Tapanes et al., 2008). No caso de pinhão manso, a sua alta estabilidade oxidativa (19 h) pode ser

devido aos compostos naturais do óleo bruto como γ -tocoferol (17,44 mcg/g) e γ -tocotrienol (112,12 mcg/g), aliados à presença de carotenoides (Alves, 2010) e, possivelmente também pelos teores significativos dos ácidos graxos monoinsaturados (44,192%) e dos AGS (19,85%) (Ehran, 2005).

Quanto às misturas binárias dos óleos brutos, estes respondem em termos gerais a uma relação direta, em que à medida que aumenta a proporção de pinhão manso na mistura binária reduz a estabilidade à oxidação (Figura 5). Assim, a partir da mistura com 28,6% de pinhão manso (1PM2,5P), a estabilidade à oxidação começa a reduzir-se a igual ou menor PI que o óleo de pinhão manso. Isto pode ser devido a substâncias com atividade antioxidante presente nos óleos, que é capaz de provocar efeitos inibitórios e/ou pró-oxidante (sinergismo negativo), e mesmo assim, todas as misturas apresentaram alta estabilidade oxidativa, acima das 8 h exigida pela norma para o biodiesel (ANP, 2014). Portanto, esses resultados oxidativos levariam a considerar que como óleos brutos, o pinhão manso e a palma ofereceram alta estabilidade oxidativa.

Figura 5. Estabilidade à oxidação dos óleos brutos e das misturas binárias dos óleos de pinhão manso e palma.

4.2. Efeito da razão molar etanol/óleo na esterificação ácida

Os resultados se apresentam na Tabela 12 e Figura 6, onde a razão molar 12:1 reduziu os AGL em até 88,9% no óleo de pinhão manso, enquanto que no óleo de palma a RM de 10:1 reduziu em até 70,0%. Em ambos os óleos, o efeito do incremento da quantidade de etanol após atingir a redução máxima dos AGL não teve efeitos apreciáveis na redução da concentração dos AGL, tal como o observado por Berchmans & Hirata (2008) na catálise ácida de óleo de pinhão manso usando metanol. Esse efeito aparece pela água produzida durante a esterificação dos AGL que provoca a hidrólise dos triacilgliceróis (Berchmans & Hirata, 2008; Deng et al., 2010).

Tabela 12. AGL final dos óleos de pinhão manso e palma, esterificados em diferentes razões molares de álcool/óleo.

Álcool/óleo	% AGL	
	Pinhão manso ¹	Palma ¹
AGL Inicial	13,80 ± 0,02	2,17 ± 0,09
Etanol 8:1	2,75 ± 0,04	0,79 ± 0,03
Etanol 10:1	2,15 ± 0,03	0,65 ± 0,03
Etanol 12:1	1,52 ± 0,02	0,68 ± 0,01
Etanol 14:1	1,66 ± 0,04	0,64 ± 0,03
Etanol 16:1	1,70 ± 0,03	0,69 ± 0,04
Etanol 12:1 e 1,5% H ₂ SO ₄	2,01 ± 0,02	--
Metanol 12:1	0,52 ± 0,003	--

¹Resultados relativos à média ± desvio padrão.

Na sequência, com a finalidade de tentar reduzir ainda mais a presença dos AGL no óleo de pinhão manso se testou a razão molar mais efetiva (12:1), por um lado aumentando a concentração do catalisador, e de outro, usando metanol em vez de etanol. Assim sendo, com 1,5% H₂SO₄, os AGL foram reduzidos em 85,4% (AGL final 2,01%), provavelmente por causa da catálise ácida conduzida com uma maior concentração de ácido, a água gerada provoca hidrólise dos triacilgliceróis (Deng et al., 2010). Ao contrário, usando metanol se reduziu em mais 7,3% os AGL quando

comparado ao etanol, o que demonstra uma vez mais a maior reatividade do metanol e, portanto capacidade de esterificar os AGL. Desta forma, vários estudos do óleo de pinhão manso que realizaram a catálise ácida em condições semelhantes usando metanol conseguiram reduzir os AGL a menos de 1% AGL, como Berchmans & Hirata (2008) que utilizaram a razão metanol/óleo de 0,60 (m/m), Tiwari et al. (2007) com 1,43% de H_2SO_4 (v/v) e 0,28 de razão metanol/óleo (v/v) e Deng et al. (2010) com 4% de H_2SO_4 (v/v) e 40% de razão metanol/óleo (v/v).

Deste modo, a esterificação dos óleos ácidos baseada na catálise ácida é um pré-tratamento necessário que reduz a presença dos AGL para maximizar o rendimento em ésteres etílicos ou metílicos. Nesta etapa, a maioria dos pesquisadores que trabalharam com óleos ácidos para fins de produção de biodiesel usaram metanol e ácido sulfúrico (Berchmans & Hirata, 2008; Deng et al., 2010; Avellaneda, 2010; Hayyan et al., 2011; Bojan & Durairaj, 2012; Almeida et al., 2015).

Figura 6. Efeito da razão molar etanol/óleo na esterificação ácida sobre a redução dos AGL dos óleos de pinhão manso e palma, sob condições fixas de 1% H_2SO_4 (m/m), 60 °C, 500 rpm por 60 min.

4.3. Desacidificação

Óleo de pinhão manso de alta acidez proveniente da usina VERDAL R.S.M. PERU S.A.C. foi desacidificado por duas técnicas diferentes (Tabela 13). No sistema de maior tempo de contato entre o óleo e o etanol (agitação, tempo e temperatura) a acidez na fase oleosa foi reduzida a 12,2 mg KOH/g, e no sistema por gotejamento em coluna inclinada só se alcançou 19,9 mg KOH/g de acidez na fase oleosa. Quando o óleo de pinhão manso foi desacidificado inicialmente com etanol (a) e na sequência, a fase oleosa foi desacidificada com a fase alcoólica (b e c), mantendo-se a solução em repouso por 72 horas (a), 4 horas (b) e 24 horas (c), a redução dos AGL foi de 77,5%, sobrando um reduzido volume de óleo como fase oleosa. No entanto, à temperatura ambiente e com aplicação sucessiva de etanol à fase oleosa se obteve maior desacidificação (82,1%), com evidente perda de fase oleosa, e, consequentemente de óleo neutro.

Comportamento semelhante se obteve na desacidificação do óleo de palma, com a observação adicional, que a maior tempo de repouso ocorre maior redução dos AGL na fase oleosa (de 49,5% a 62,6%), consequentemente maior solubilidade dos AGL na fase etanólica. Aquecendo a mistura óleo-etanol a 40 °C sob agitação e mantendo em repouso por 14 h, os AGL foram reduzidos até 62,6%, muito maior quando comparado à redução de 14,6% atingido pelo gotejamento do óleo em coluna inclinada com etanol. Muito provavelmente o aquecimento ajudou à solubilidade dos AGL na fase etanólica, e se considerassem que os AGL vem principalmente do ácido graxo predominante, usando a temperatura próxima ao ponto de fusão do ácido palmítico (62,9 °C), a presença dos AGL poderia ser reduzida ainda mais.

Dessa maneira, ambas as rotas de extração líquido-líquido poderiam ser empregadas satisfatoriamente para óleos de baixa acidez, permitindo atingir os níveis requeridos ($\leq 1\%$ AGL) para a produção satisfatória do biodiesel (Tiwari et al., 2007; Berchmans & Hirata, 2008; Deng et al., 2010; Hayyan et al., 2015) sem comprometer quantidades significativas do óleo neutro na fase alcoólica (Gonçalves & Meirelles, 2004; Silva et al., 2010). Similar comportamento e frações de redução dos AGL foram observados por Gonçalves & Meirelles (2004) em dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de palma branqueado, além de Navarro et al. (2007) em

desacidificação de óleo de farelo de arroz, Cuevas et al. (2009) em desacidificação de óleo de girassol e Rezende (2009) em desacidificação de óleo bruto de macaúba.

Tabela 13. Testes de desacidificação dos óleos brutos de pinhão manso e palma.

Óleo	Condições	Acidez (mg KOH/g óleo)		Desacidificação %
		Óleo	Fase oleosa	
Pinhão manso	Etanol:óleo de 2:1 (v/v) 500 rpm, 60 °C por 60 min sob-refluxo.	33,6	12,2	63,7
	Gotejamento do óleo em coluna sem recheio inclinada com etanol de 94%: Etanol:óleo de 2:1 (v/v), óleo 40 °C. Desacidificação sucessiva a cada 30 min.	33,6	19,9	33,0
		32,4	15,5	
			13,4	
			7,3	
				77,5
Palma	Gotejamento do óleo em coluna inclinada com etanol de 94%: Etanol:óleo de 2:1 (v/v), temperatura ambiente (29 °C). Desacidificação sucessiva a cada 30 min.	41,8	17,6	
			13,9	
			9,4	
			7,5	82,1
	Gotejamento do óleo em coluna inclinada com etanol de 94%. Etanol:óleo de 2:1 (v/v), temperatura ambiente (29 °C), 3 h de repouso.		4,02	14,6
		4,71		
Palma	Etanol de 94%:óleo de 2:1 (p/p), 200 rpm, 40 °C por 10 min. Repouso 1 h (a), 2 h (b), 3 h (c) e 14 h (d).		2,38 a	49,5
			2,26 b	52,0
			2,09 c	55,6
			1,76 d	62,6
	Etanol de 94%:óleo de 2:1 (p/p), 400 rpm, 40 °C por 10 min. Repouso a 40 °C.		1,34	71,5

De outra parte, na desacidificação de óleo de palma (2,1% AGL inicial) foram quantificadas as frações presentes na fase oleosa e se determinou o rendimento de óleo esterificado (Tabela 14). Assim, a extração dos AGL e o rendimento de óleo desacidificado resultaram em média 52,4% e 82,8%, respectivamente, o que significa

que na fase etanólica ficam solubilizadas além dos AGL, uma quantidade importante de óleo neutro (16,7%). E, quanto às frações de etanol e umidade e matérias voláteis, as quantidades resultaram de importância, em especial, a umidade que deve ser removida para uma satisfatória produção de biodiesel.

Tabela 14. Frações na desacidificação de óleo de palma¹

Óleo		Fase oleosa				
		Massa	Etanol	Umidade e	Óleo	
Amostra	g	g	%	matérias voláteis	purificado	%AGL
				%	%	
1	20,0304	21,9784	14,5	12,2	80,4	1,1
2	20,0373	20,2351	8,5	7,8	84,5	1,0
3	20,1101	20,9754	12,4	7,5	83,6	0,9
Média			11,8	9,16	82,8	1,0

¹Solvente: óleo 2:1, 50 °C a 500 rpm por 20 min.

4.4. Caracterização química das misturas binárias esterificadas dos óleos brutos de pinhão manso e palma

As misturas binárias que se utilizaram para a esterificação e posteriores transesterificação foram preparadas com os óleos brutos de pinhão manso-INIA com 0,37% AGL e da palma com 2,17% AGL. Na Tabela 10 se observam os AGL iniciais e na Tabela 14 após a esterificação, os AGL finais das misturas binárias os quais foram reduzidos a 0,38% AGL e 0,45%, o que representam porcentagens de esterificação de 73,5% até 82%. A esterificação produziu EEAG (ésteres etílicos de ácidos graxos) (entre 4,4% até 5,1%) que não só têm origem nos AGL como também, nos triacilgliceróis da mistura binária dos óleos (Hayyan et al., 2011). Assim, os resultados de AGL, rendimento da esterificação e teor de EEAG diferem em geral devido à variação na composição dos óleos brutos. Em relação à M, ela aumenta moderadamente à medida que aumenta a proporção do óleo de pinhão manso na mistura, e isso acontece devido a sua maior M. Quanto mais baixo o teor de água no óleo esterificado melhor para uma eficiente reação de transesterificação, mas isto depende da ótima separação das

fases, da retirada da fase oleosa sem comprometer umidade residual do funil de separação e da suficiente aplicação de Na_2SO_4 na secagem/filtração a vácuo.

Tabela 15. Características químicas das misturas binárias esterificadas dos óleos brutos de pinhão manso e palma.

Mistura binária	Características				
	AGL (%) ¹	Esterificação %	M (g/mol)	Teor de água (%) ¹	EEAG (% m/m)
1PM10P	0,38 ± 0,0005	82,7	846,87	0,15 ± 0,01	4,7
1PM4,5P	0,45 ± 0,0002	77,5	847,44	0,09 ± 0,01	5,1
1PM2,5P	0,38 ± 0,0003	80,0	851,36	0,08 ± 0,01	5,0
1PM1,7P	0,38 ± 0,0003	77,6	853,21	0,07 ± 0,01	4,5
1PM1,4P	0,45 ± 0,003	73,5	852,33	0,08 ± 0,01	4,4

¹Resultados relativos à média ± desvio padrão.

4.5. Determinação das condições reacionais de transesterificação

Os ensaios preliminares (Tabela 16) visaram o ajuste dos fatores para a reação de transesterificação usando a mistura binária de óleos 1PM2,5P (28,6% de pinhão manso e 71,4% de palma). Os parâmetros foram baseados nos estudos de transesterificação dos óleos de pinhão manso (Tiwari et al., 2007; Alves, 2010) e palma (Benjumea et al., 2004; Avellaneda, 2010; Ali & Tay, 2013; Almeida et al., 2015; Narváez et al., 2015). A composição de ácidos graxos da mistura 1PM2,5P e o tipo de óleo, neste caso mistura de óleos brutos, influenciaram amplamente nas condições reacionais para atingir rendimentos da reação contendo o biodiesel satisfatórios.

A alta presença dos AGL na mistura binária 1PM2,5P influenciou negativamente na produção de biodiesel (Ensaio 1), aliado ao parecer à quantidade excessiva de catalisador (1% NaOH), que deu origem à formação de uma emulsão sem fases, o que aumenta a viscosidade com formação de géis (Anastopoulos, Zannikou, Stournas, & Kalligeros, 2009). Achando-se possível obter biodiesel só a partir da mistura esterificada (Ensaio 2), sendo que 40 minutos de reação resultaram suficientes em uma sequência de amostragem cada 10 minutos, suspendendo a agitação. A

mistura binária 1PM2,5P foi esterificada de acordo com o estudo do efeito da razão molar etanol/óleo (12:1), 1% H_2SO_4 , 60°C por 60 min a 500 rpm.

Ainda buscando melhorar o rendimento da reação e conhecer as condições de transesterificação do óleo de palma bruto, os ensaios 3, 4, 5, 6 e 7 mostraram que a reação com metanol melhora o rendimento da reação. Com etanol, a massa reacional tornou-se semissólida (Figura 7A) durante o repouso, isto como resultado da reação de saponificação, que ocorre mais rápida com o etanol (Mendow et al., 2011) e mais ainda, facilitada pela presença de AGL (Berchmans & Hirata, 2008; Raja et al., 2011; Yusup et al., 2015). O sabão poderia ter origem primariamente nos ácidos graxos livres da mistura binária, daí elas se solidificarem facilmente a temperatura ambiente (Figura 7A).

A transesterificação da mistura 1PM2,5P esterificada (ensaio 8) realizada a 70 °C (Narváez et al., 2015) gerou após 60 minutos, 39,7% de rendimento da reação, teor aceitável quando comparado aos obtidos em maiores tempos, 35,3% a 70 minutos, 40,2% a 80 minutos e emulsão total a 90 minutos. Possivelmente com o aumento do tempo de reação ocorre reversão da transesterificação e aumento da saponificação. No ensaio 9 se diminuiu a razão molar óleo/etanol a 1:6, a massa reacional se saponificou totalmente, e baixando a concentração do catalisador (Ensaio 10) o rendimento da reação caiu para 27,7%, quando comparado ao ensaio 8. Ao retomar a razão molar óleo/etanol de 1:10 (Ensaio 11), o equilíbrio foi deslocado em favor dos ésteres etílicos (Zhou et al., 2003; Silva et al., 2010) alcançando 43,1% de biodiesel. Por outro lado, quando se aumentou a concentração do catalisador para 0,7% de NaOH e tratando o etóxido de sódio tratado com sílica gel (com o fim de absorver a umidade do resultado da reação etanol + NaOH), o rendimento da reação baixou para 34% (Ensaio 12). Usando uma concentração menor de NaOH (0,5%) em condições variadas de reação (Ensaio 13, 14, 15, 16, 19, 20 e 21) se obteve maiores rendimentos da reação, tanto melhores em tempos de 60 minutos com metanol (Ensaio 14) ou etóxido de 24 horas (Ensaio 15). Mas, quando se utilizou o etóxido de sódio preparado com sílica gel (Ensaio 18) a reação de transesterificação originou uma emulsão sem fases, provavelmente a sílica gel altera a efetividade do etóxido levando a uma transesterificação incompleta.

De outro lado, nos ensaios 17 e 22 usando 0,6% de NaOH também confirmou-se o tempo mais aceitável de transesterificação, assim em 60 minutos (Ensaio 22) se obteve 4% a mais de rendimento (78%) que a 90 minutos. Finalmente, combinando a melhor condição de cada um dos fatores que permitiram obter maiores rendimentos da reação, nos ensaios 19 e 20 testou-se a transesterificação com alcóxido preparado com 80% etanol e 20% metanol (E80M20), o que produziu o mais alto rendimento dos ensaios (83%, ensaio 19), provavelmente devido à maior reatividade do alcóxido, porém aumentando a temperatura para 70 °C o rendimento caiu para 66% (Ensaio 20). O mesmo comportamento se observa entre os ensaios 22 e 23, onde o aumento da temperatura estaria possivelmente desativando o alcóxido e gerando maior reação de saponificação.

Nos ensaios, principalmente com etanol, se observaram com facilidade a formação de gel e/ou emulsão durante o repouso e/ou lavagem, as quais dificultaram a separação e purificação dos ésteres etílicos (Berchmans & Hirata, 2008; Om Tapanes et al., 2008; Akbar et al., 2009; Mendow et al., 2011; Sangaletti-Gerhard et al., 2014) como se percebe na Figura 7. Após remover o sabão, provavelmente, o gel que se observa ligado à fase biodiesel (Figura 7B) seja de compostos intermediários da transesterificação, isto é, composto por diglicerídeos e monoglicerídeos (Aranda et al., 2008; Avellaneda, 2010). No final, as emulsões e o gel contribuíram para a redução do rendimento, toda vez que durante a purificação envolvem parte do biodiesel (Berchmans & Hirata, 2008; Kılıç, Uzun, Pütün & Pütün, 2013; Sangaletti-Gerhard et al., 2014).

Finalmente, os resultados dos ensaios preliminares nos levaram a definir as condições reacionais de transesterificação da mistura de óleos brutos de pinhão manso e palma (1PM2,5P) com etanol: relação molar óleo/etanol de 1:10 (p/p), 0,6% NaOH a 60°C. Desse modo, para otimizar a reação de transesterificação estas condições foram consideradas como o ponto central do planejamento experimental (Tabelas 5 e 6), obtendo previamente o tempo ótimo de reação dos sistemas convencional e assistida por ultrassom.

Tabela 16. Ensaios preliminares de transesterificação convencional.

Ensaio	Óleo	Condições	Tempo (min)	Rendimento da reação (%)
1	1PM2,5P 5,1% AGL	Óleo/etanol de 1:10, NaOH 1%, 50 °C e 900 rpm. Amostragem a cada 10 min.	30	Sem separação de fases, semissólida.
			40	
			50	
			60	
2	1PM2,5P esterificada 0,82% AGL		40	46,9
			50	37,3
			60	44,3
			70	44,0
3	Fração oleosa de Palma desacidificada 0,61% AGL	Óleo/etanol de 1:10, NaOH 1%, 60 °C. Ensaios realizados individualmente em relação ao tempo.	50	30,5
			70	31,2
			80	34,3
			90	34,5
			100	31,6
4		Óleo/ metanol de 1:9,6, NaOH 1%, 60 °C e 600 rpm.		56,1
5	Palma 2,15% AGL	Óleo/ etanol de 1:9,7, NaOH 1%, 60 °C e 600 rpm.	90	Sem separação de fases, semissólida.
6		Óleo/ metanol de 1:12, NaOH 1%, 60 °C, 600 rpm.		
7		Óleo/ etanol de 1:12, NaOH 1%, 60 °C, 600 rpm.		
8		Óleo/etanol de 1:12, NaOH 1%, 70 °C , 500 rpm.	60	39,7
			70	35,3
			80	40,2
			90	Emulsão
9	1PM2,5P esterificada 0,76% AGL	Óleo/etanol de 1:6, NaOH 1% , 70 °C, 500 rpm.	60	Sem separação de fases, semissólida.
10		Óleo/etanol de 1:6, NaOH 0,6% , 70 °C, 500 rpm.		
11		Óleo/etanol de 1:10 , NaOH 0,6% , 70 °C, 500 rpm.		
12		Óleo/etanol de 1:10, NaOH 0,7% , 70 °C, 500 rpm. Etóxido de 24 h com sílica gel		

... continuação

Ensaio	Óleo	Condições	Tempo (min)	Rendimento da reação (%)
13		Óleo/etanol de 1:10, NaOH 0,5% , 70 °C, 500 rpm. Etóxido de 1 h.		52,4
14		Óleo/ metanol de 1:10, NaOH 0,5%, 70 °C, 500 rpm.	60	79,4
15		Óleo/etanol de 1:10, NaOH 0,5%, 70 °C, 500 rpm.		72,0
16		Etóxido de 24 h.		65,0
17		Óleo/etanol de 1:10, NaOH 0,6%, 60 °C , 500 rpm. Etóxido de 24 h.	90	75,0
18	1PM2,5P esterificada	Óleo/etanol de 1:10, NaOH 0,5%, 70 °C, 500 rpm, Etóxido de 24 h com sílica gel		Sem fases, emulsão
19	0,76% AGL	Óleo/ E80M20 de 1:10, NaOH 0,5%, 60 °C, 500 rpm. Alcóxido de 24 h.		83,0
20		Óleo/E80M20 de 1:10, NaOH 0,5%, 70 °C , 500 rpm. Alcóxido de 24 h.	60	66,0
21		Óleo/etanol de 1:10, NaOH 0,5%, 60 °C , 500 rpm. Etóxido de 24 h.		71,0
22		Óleo/etanol de 1:10, NaOH 0,6% , 60 °C, 500 rpm. Etóxido de 24 h.		78,0
23		Óleo/etanol de 1:10, NaOH 0,6%, 70 °C, 500 rpm. Etóxido de 24 h.		55,0

E80M20: Mistura de 80% de etanol + 20% de metanol (p/p)

Figura 7. Separação (A) e purificação de biodiesel (B).

4.5.1. Determinação do tempo ótimo da transesterificação convencional e assistida por sonda ultrassônica

Nas Figuras 8 e 9 se observam os rendimentos da reação e do teor de ésteres etílicos obtidos a diferentes tempos de reação para cada sistema (STC e STAU), segundo as condições reacionais correspondentes ao ponto central do planejamento experimental, onde a proporção de óleos pinhão manso/palma foi de 1:2,5 (m/m), relação molar óleo/etanol de 1:10 e concentração do catalisador de 0,60% NaOH. O tempo ótimo para a transesterificação convencional foi considerado 60 min, já que nesse tempo se obteve 96,9% de ésteres etílicos (superior a 96,5%, requerimento da norma ANP, 2014) que corresponde a 77% de biodiesel em massa (Figura 8). Com o mesmo critério, no processo de transesterificação assistida por sonda ultrassônica 4 minutos foram suficientes (Stavarache et al., 2007) para produzir 86,8% em massa de biodiesel com 96,5% de ésteres etílicos (Figura 9).

Na transesterificação convencional, os tempos superiores de 60 minutos promoveram uma queda quase uniforme do rendimento da reação, embora os teores de ésteres etílicos tenha se mantido ao redor de 97%, isto é, sem melhoras notáveis na conversão (Om Tapanes et al., 2008; Paiva, 2010). Por outro lado, no processo de ultrassom também se observou que a transesterificação a partir de 4 minutos,

produziram rendimento da reação e o teor de ésteres etílicos muito próximos. Em alternativa, inicialmente foram testados os tempos de sonicação de 14 e 15 minutos com amplitude de 60% (vibração na ponta da sonda, Sonics, 2004) onde se obteve uma qualidade ligeiramente melhor de biodiesel (97,6% de ésteres etílicos), mas os rendimentos da reação foram menores quando comparados com os 4 minutos a 50% de amplitude. Este mesmo tempo de 4 minutos foi avaliado em amplitudes de 50% e 60%, produzindo resultados muito próximos, 87,7% e 86,0% de rendimentos da reação com 96,6% e 96,5% de ésteres etílicos, respectivamente.

Figura 8. Efeito do tempo de transesterificação sobre o rendimento da reação e teor de ésteres etílicos sob as condições reacionais do ponto central (mistura binária de óleos 1PM2,5P; 0,6% NaOH; relação molar óleo:etanol de 1:10) a 60°C e 500 rpm.

Embora, para o sistema assistido por ultrassom, além das condições reacionais estabelecidas no ponto central do planejamento experimental e do tempo de reação, as variáveis das condições de sonicação também têm efeitos apreciáveis sobre a quantidade de éster produzido, como a potência do ultrassom, a amplitude de vibração, agitação, pulso e imersão da sonda (Singh et al., 2007; Chand et al., 2010; Veljković, Avramović, & Stamenković, 2012; Sáez-Bastante, Pinzi, Reyero, et al., 2014; Noipin & Kumar, 2015; Samani et al., 2016). Assim sendo, para conduzir os ensaios de transesterificação segundo o desenho experimental propôs-se a adoção dos tempos de

60 minutos para o sistema convencional e de 4 minutos para o sistema assistido por sonda ultrassônica utilizando o processador ultrassônico VCX 130-SONICS.

Figura 9. Efeito do tempo de transesterificação sobre o rendimento da reação e teor de ésteres etílicos nas condições reacionais do ponto central (mistura binária 1PM2,5P, 0,6% NaOH e relação molar óleo:etanol de 1:10), aplicando ultrassom de 20 kHz de frequência, amplitude 50% e 60% (ensaios 14 e 15 minutos) e ciclo 0,7.

No STAU também se observou que no período de repouso não houve separação de fases (biodiesel e glicerina), e isso foi alcançado apenas com a adição de água (Figura 11B). Quando comparados o tempo ótimo de reação dos sistemas de transesterificação, nos quais se obteve os melhores resultados de rendimento da reação e teor de ésteres etílicos, o STAU produziu 12,7% a mais de biodiesel e menos 0,41% de teor de ésteres etílicos, do que o STC. Ambos os sistemas estariam superando a especificação do biodiesel quanto ao teor mínimo de ésteres etílicos de 96,5%, Anexo A (ANP, 2014). Deste modo, a transesterificação assistida por sonda ultrassônica tem uma vantagem importante, que é a redução do tempo de reação em 93,3% para produzir maior rendimento da reação com similar teor de ésteres etílicos quando comparado com o STC (Singh et al., 2007; Chand et al., 2010; He & Van Gerpen, 2012; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi et al., 2014) (Figuras 8 e 9) a partir da

mistura binária de óleos 1PM2,5P (28,6% de pinhão manso e 71,4% de palma). A aplicação de sonda ultrassônica à transesterificação promove uma aceleração na velocidade da reação (Stavarache et al., 2007; He & Van Gerpen, 2012), implicando numa velocidade de transferência de massa entre as fases significativamente mais rápida (Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi, et al., 2014). Em nosso caso, essa vantagem que pode melhorar ainda, com o acoplamento ao sistema de um agitador para homogeneizar adequadamente a mistura binária de óleos com o etóxido (Figura 10), que é principalmente necessária no início da reação, por se tratar de uma mistura de óleos de 39,4% ácidos graxos saturados.

Figura 10. Reator com a massa reacional e sonda ultrassônica

4.6. Análise dos processos de transesterificação segundo desenho experimental

Em geral, os ensaios em ambos os sistemas de transesterificação durante a purificação do biodiesel, não apresentaram separação de fases (biodiesel e glicerina) durante o período de repouso (Figura 11A), que só apareceu quando se adicionou um pouco de água (Figura 11B). Este fenômeno se explica no primeiro momento pelo emprego do etanol no sistema, e no segundo, pela solubilidade e afinidade dos compostos polares (glicerina, catalisador e etanol residual) que se concentram na fase aquosa (Figura 11B), sendo facilmente removidos após decantação (Paiva, 2010). As vezes em que se procedeu previamente a remover o etanol residual após reação de

transesterificação, a presença ou a aparição de sabão era eminente (Mendow et al., 2011) durante a decantação, solidificando-se rapidamente a temperatura ambiente e isto, complicava continuar a purificação do biodiesel, que parte dele ficava na fase inferior.

Figura 11. Repouso da massa reacional sem separação de fases (A) e formação de fases com a adição de água (B).

Ao utilizar os valores mínimos dos fatores como relação molar óleo:etanol de 1:6 e catalisador 0,6% NaOH (ensaio 14) se observou durante a purificação, a formação de muito sabão (Figura 12) e consequentemente resultou um baixo rendimento da reação (28,7% no STC e 30,56% no STAU), por causa da baixa quantidade de etanol que não favoreceu o equilíbrio da reação em direção dos ésteres etílicos (Zhou et al., 2003; Silva et al., 2010). Com 0,2% NaOH (ensaio 16) também se produziram baixos rendimentos da reação (33,7% no STC e 30,79% no STAU), possivelmente pela baixa quantidade de catalisador que foi insuficiente para provocar uma transesterificação completa do triglicerídeo, levando a produção de diglicerídeos e monoglicerídeos (Stavarache et al., 2007; Zhou et al., 2003; Aranda et al., 2008; Avellaneda, 2010), o que dificultou a separação e purificação dos ésteres etílicos (Figura 13).

Figura 12. Formação de emulsão no lavagem do biodiesel.

Figura 13. Possível presença de mono ou diglicerídeos junto ao biodiesel

Na Figura 14 se exibem os resultados da transesterificação alcalina convencional, da qual os que proporcionaram maiores valores foram o ensaio 15, com rendimento da reação de 88,8% contendo 98,15% de ésteres etílicos, e o ensaio 17, com 82,9% de rendimento da reação contendo 99,8% de ésteres etílicos. Esses rendimentos correspondem à transesterificação da mistura binária de óleos 1PM2,5P (28,6% de pinhão manso e 71,4% de palma), no ensaio 15, em que se utilizou a relação molar óleo:etanol de 1:14 com 0,6% de NaOH, e no ensaio 17 a relação molar

óleo:etanol de 1:10 com 1,0% de NaOH. Consequentemente, comparando os ensaios 15 e 17, com a menor relação molar óleo: etanol (1:10) e a maior concentração de catalisador (1% NaOH) se atingiu o maior teor de ésteres etílicos (ensaio 17), mas o menor rendimento da reação (82,9%). Assim, neste ensaio aparentemente houve excesso de catalisador e em presença de etanol a saponificação ocorreu rapidamente (Mendow et al., 2011), dessa forma durante a separação de fases e lavagem do biodiesel se perdeu parte do biodiesel através da remoção das emulsões (Berchmans & Hirata, 2008; Om Tapanes et al., 2008), como se observa na Figura 12.

Figura 14. Rendimentos da reação e de ésteres etílicos no processo de transesterificação convencional.

Por outro lado, na Figura 15 se apresentam os resultados da transesterificação alcalina assistida por sonda ultrassônica, que proporcionaram maiores rendimentos (Ensaio 8, com rendimento da reação de 86,7% com 98,95% de ésteres etílicos, e o ensaio 15, com rendimento da reação de 93,46% com 101,56% de ésteres etílicos). Um fator que pode explicar os bons rendimentos é o uso das maiores razões molares, 1:12,4 e 1:14, respectivamente, mas também, a composição de ácidos graxos resultante das misturas. Assim sendo, para o ensaio 8 se utilizou a mistura de óleos 1PM1,7P (37% de pinhão manso e 63% de palma), e para o ensaio 15 a mistura

1PM2,5P (28,6% de pinhão manso e 71,4% de palma). Para o último, o maior rendimento da reação de ésteres etílicos deve-se em parte também a maior presença de AGS que são transesterificados mais rapidamente, em detrimento da menor presença de AGI, dentre eles o ácido linoleico, que são transesterificados lentamente (Stavarache et al., 2007; He & Van Gerpen, 2012).

Por outro lado, o ensaio 1 – STC produziu o mais baixo rendimento da reação, de apenas 7,57%, e em relação aos ésteres etílicos os ensaios 14 e 16 produziram os mais baixos teores (47,80% e 47,71%, respectivamente). Os baixos rendimentos podem ser atribuídos à baixa concentração do catalisador (entre 0,2% e 0,36% NaOH) associados também, à baixa quantidade do etanol na relação molar óleo/etanol (entre 1:6 e 1:7,6), que não foram suficientes para uma efetiva reação de transesterificação.

Figura 15. Rendimentos da reação e de ésteres etílicos no processo de transesterificação assistida por sonda ultrassônica.

Analisando a Figura 16 sobre o rendimento da reação em ambos os sistemas (STC e STAU) se observa que os ensaios 13, 14, 15, 16 e 17 têm resultados próximos entre si, e isso demonstra a efetividade da aplicação de ultrassom para reduzir o tempo de reação (4 minutos) (He & Van Gerpen, 2012; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi et al., 2014). Do mesmo modo, se observa na Figura 17 sobre o teor de ésteres etílicos, que os ensaios 15, 16 e 17 têm valores próximos entre si. Também, resulta que o

sistema assistido por sonda ultrassônica conseguiu atingir os níveis de ésteres etílicos produzidos pelo sistema convencional.

Portanto, se considera o ensaio 15 como a melhor condição para produzir biodiesel desde a mistura binária 1PM2,5P, relação molar óleo:etanol de 1:14 e 0,6% NaOH, e com a utilidade do STAU que gerou 5,24% a mais de biodiesel e 3,47% a mais de ésteres etílicos quando comparado ao STC.

Figura 16. Comparação do rendimento da reação entre os processos de transesterificação convencional e assistido por sonda ultrassônica.

Figura 17. Comparação do teor de ésteres etílicos entre os processos de transesterificação convencional e assistido por sonda ultrassônica.

4.6.1. Planejamento fatorial da transesterificação convencional

Para o sistema de transesterificação convencional, a Tabela 17 apresenta os resultados experimentais dos ensaios expressados em rendimento da reação e teor de ésteres etílicos, e predito do teor de ésteres etílicos, para o arranjo delineamento composto central rotacional.

Tabela 17. Arranjo delineamento composto central rotacional e respostas no sistema de transesterificação convencional.

Ensaio	Tipo ponto	Nível de variáveis [(Código) Real]			Respostas (% m/m)		
		Óleos pinhão manso/palma (m/m)	Relação molar óleo/etanol (m/m)	NaOH (% m/m)	Experimental		Predito
					Rendimento da reação	Éster Etílico	Éster Etílico
1	Fatorial	(-1)1:4,5	(-1)1:7,6	(-1)0,36	28,6	71,8	70,1
2	Fatorial	(+1)1:1,7	(-1)1:7,6	(-1)0,36	29,6	72,6	73,0
3	Fatorial	(-1)1:4,5	(+1)1:12,4	(-1)0,36	50,4	87,7	65,6
4	Fatorial	(+1)1:1,7	(+1) 1:12,4	(-1)0,36	77,6	88,6	85,5
5	Fatorial	(-1)1:4,5	(-1)1:7,6	(+1)0,84	76,2	90,2	97,8
6	Fatorial	(+1)1:1,7	(-1)1:7,6	(+1)0,84	70,1	91,6	90,3
7	Fatorial	(-1)1:4,5	(+1)1:12,4	(+1)0,84	63,1	87,5	91,8
8	Fatorial	(+1)1:1,7	(+1)1:12,4	(+1)0,84	77,6	95,0	101,3
9	Central	(0)1:2,5	(0)1:10	(0)0,60	82,3	94,9	95,5
10	Central	(0)1:2,5	(0)1:10	(0)0,60	82,9	95,5	95,5
11	Central	(0)1:2,5	(0)1:10	(0)0,60	83,6	94,8	95,5
12	Axial	(-1,68)1:10	(0)1:10	(0)0,60	80,1	94,1	86,7
13	Axial	(+1,68)1:4	(0)1:10	(0)0,60	85,5	96,4	97,2
14	Axial	(0)1:2,5	(-1,68)1:6	(0)0,60	28,7	87,7	86,9
15	Axial	(0)1:2,5	(+1,68)1:14	(0)0,60	88,8	98,2	92,4
16	Axial	(0)1:2,5	(0)1:10	(-1,68)0,20	33,7	54,2	55,5
17	Axial	(0)1:2,5	(0)1:10	(+1,68)1,00	82,9	99,8	92,0

4.6.1.1. Análise dos efeitos para o STC

Os maiores efeitos sobre o teor de ésteres etílicos foram a concentração do catalisador NaOH e a relação molar óleo/etanol, ambos no modelo linear (Tabela 18). No efeito da concentração do catalisador (L) os ésteres etílicos aumentaram, em média, 17,6% quando a concentração do NaOH passou de seu nível inferior 0,36% para seu nível superior 0,84%, o que explica a importância da concentração do catalisador e a efetividade do íon etóxido para aumentar a transferência de massa na transesterificação dos triacilgliceróis (Mendow, Veizaga, & Querini, 2011; He & Van Gerpen, 2012). Da mesma forma, o efeito da relação molar óleo/etanol (L) aumentou o

teor de ésteres etílicos, em média, 7,4% quando a relação molar passou de seu nível inferior 1:7,6 para seu nível superior 1:12, o que confere que o intervalo de proporções molares contribuiu a melhorar a miscibilidade e contato entre o etanol e os triacilgliceróis, gerando o equilíbrio da reação em direção dos ésteres etílicos (Zhou et al., 2003; Silva et al., 2010; Musa, 2016).

O efeito da proporção de óleos pinhão manso/palma também foi significativo no modelo linear, porém em menor proporção que os efeitos do catalisador e da relação molar óleo/etanol, pois os ésteres etílicos aumentaram, em média, 2,1% quando as proporções reagiram com o nível inferior 1:4,5 (18,2% óleo de pinhão manso) e o nível superior 1:1,7 (37% óleo de pinhão manso). Esse ligeiro acréscimo pode ser explicado pela maior quantidade de óleo de pinhão manso na mistura 1PM1,7P, consequentemente, maior presença de ácidos graxos monoinsaturados, especialmente do ácido oléico (Tabela 9) que levaram a produzir mais ésteres etílicos, devido à polaridade da ligação dupla que aumenta a reatividade da porção carboxílica do ácido graxo (Aranda et al., 2008).

No entanto, quando a concentração do catalisador NaOH variou desde o extremo inferior (0,2%) para o extremo superior (1,0%), o efeito foi significativo no modelo quadrático, apresentando um decréscimo de 13,9% na produção dos ésteres etílicos, isto explica que houve excesso de catalisador que levou à formação de emulsão e de géis, que possivelmente impediram a separação de glicerol e, portanto, reduziram o rendimento (Anastopoulos et al., 2009). Do mesmo modo, aconteceu com a relação molar óleo/etanol (-2,6%), onde provavelmente exista excesso de etanol que estaria interferindo a separação dos ésteres por solubilidade do glicerol (Mendow et al., 2011; Musa, 2016), e também com a proporção de óleos pinhão manso/palma (-0,9%).

As interações das variáveis duas as duas também apresentaram efeito significativo, aumentando o teor de ésteres etílicos quando se tratam da interação proporção de óleos pinhão manso/palma versus relação molar óleo/etanol (1,6%) e proporção de óleos pinhão manso/palma versus concentração de NaOH (1,8%). E subtrai o teor de ésteres etílicos em 7,8%, quando se trata da interação relação molar óleo/etanol versus concentração de NaOH.

Tabela 18. Estimativa dos efeitos principais das variáveis explanatórias (no aplicativo Statistica13) sobre o teor em ésteres etílicos (%) das misturas dos óleos de pinhão manso e palma, obtidos pelo sistema de transesterificação convencional.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	Nível descritivo (p)
Média	95,2237	0,218122	0,000005
Efeitos principais			
(1) Proporção pinhão manso/palma (L)	2,1201	0,204984	0,009219
Proporção pinhão manso/palma (Q)	-0,9212	0,225826	0,055168
(2) Relação molar óleo/etanol (L)	7,3640	0,204984	0,000774
Relação molar óleo/etanol (Q)	-2,5510	0,225826	0,007745
(3) Catalisador NaOH (L)	17,6196	0,204984	0,000135
Catalisador NaOH (Q)	-13,8535	0,225826	0,000266
Interações			
1L vs 2L	1,5500	0,267706	0,028558
1L vs 3L	1,8000	0,267706	0,021411
2L vs 3L	-7,8000	0,267706	0,001176

*Termos estatisticamente significativos a 95% de confiança ($P \leq 0,05$), L = linear e Q = quadrático.

O gráfico de Pareto (Figura 18) nos confirma os efeitos das variáveis e suas interações duas a duas sobre o teor de ésteres etílicos, no sistema de transesterificação convencional. Assim, as quantidades do catalisador e do etanol são as variáveis que mais influenciam na obtenção de ésteres etílicos, assim como a interação da relação molar óleo/etanol com o catalisador. No caso do catalisador, esta variável influencia na reação de transesterificação de forma que, à medida que a concentração aumenta a conversão dos ésteres etílicos também aumentam como o observado no ensaio 15 (98,2% de ésteres e 88,8% de biodiesel) e ensaio 17 (99,8% de ésteres e 82,9% de biodiesel). Provavelmente o excesso de NaOH no ensaio 17 estaria dificultando a purificação do biodiesel juntamente com a perda do mesmo (Anastopoulos et al., 2009). Efeito adverso tem o catalisador quando a concentração é mínima (0,2% NaOH) no modelo quadrático como apresentado no ensaio 16 (54,2% de ésteres e 33,7% de biodiesel). No caso do aceitor de acila a quantidade de etanol na

reação é importante, uma vez que quanto maior, melhor o rendimento em ésteres etílicos (Ensaio 17 e 15) sem atingir ao excesso que dificulta a purificação (Mendow et al., 2011; Musa, 2016).

Figura 18. Gráfico de Pareto com os efeitos das variáveis e suas interações sobre o teor de ésteres etílicos das misturas binárias dos óleos de pinhão manso e palma, produzidos por transesterificação convencional.

4.6.1.2. Obtenção dos coeficientes de regressão

A equação % Ésteres Etílicos, em função dos coeficientes de regressão (Tabela 19), que foi ajustada aos dados experimentais, demonstra que todas as variáveis estudadas afetaram o teor de ésteres etílicos do biodiesel produzidos por transesterificação convencional. Os coeficientes negativos obtidos para as variáveis explicam a redução do porcentual de teor de ésteres. Assim, o modelo quadrático resulta com as seguintes expressões:

% Ésteres Etílicos

$$= 95,22370 + 1,06004P + 3,68199M + 8,8098C - 1,27552M_1^2 - 6,92673C_1^2 + 0,775PM + 0,9PC - 3,9MC$$

Tabela 19. Coeficientes de Regressão dos efeitos significativos para o teor de ésteres etílicos das misturas binárias dos óleos de pinhão manso e palma, produzidos por transesterificação convencional.

Termos	Coeficiente de Regressão ¹	Desvio Padrão	P
Intercepto	95,22370	0,218122	0,000005
Linear			
(1)P: Proporção pinhão manso/palma	1,06004	0,102492	0,009219
(2)M: Relação molar óleo/etanol	3,68199	0,102492	0,000774
(3) C: Catalisador NaOH	8,80980	0,102492	0,000135
Quadrático			
M ₁ : Relação molar óleo/etanol	-1,27552	0,112913	0,007745
C ₁ : Catalisador NaOH	-6,92673	0,112913	0,000266
Interações			
1L vs 2L	0,77500	0,133853	0,028558
1L vs 3L	0,90000	0,133853	0,021411
2L vs 3L	-3,90000	0,133853	0,001176

¹R² = 0,889; p = estatisticamente significativo em nível de 5% de probabilidade.

4.6.1.3. Análise de variância

A análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 20 apresenta segundo o Teste de Fischer, F calculado para Regressão 2,4 vezes maior que o F_{8,8} tabelado ao nível de confiança de 95%, o que indica que a equação de regressão é válida para fins preditivos. Entretanto, a falta de ajuste resultou significativa com F_{6,2} calculado ao nível de confiança de 95%, pois o valor de F calculado foi 14,7 vezes maior que o F tabelado devido ao baixo valor do erro puro.

Para o modelo matemático em estudo o valor do coeficiente de determinação (R² = 0,893) indica que 89,3% das variações no teor de ésteres etílicos produzidos por transesterificação convencional, são explicados pelo modelo ajustado, e reafirma que a regressão é significativa e, portanto válida para ser usada com fins preditivos, conforme ilustra a Figura 19 e os valores respectivos na Tabela 17.

Tabela 20. ANOVA reorganizada para a transesterificação convencional da mistura dos óleos de pinhão manso e palma.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Teste F	
				calculado	tabelado
Regressão	1964,477	8	245,5596	8,02	3,44
Resíduo	245,058	8	30,6323		
Falta de ajuste	244,771	6	40,7952	284,29	19,33
Erro puro	0,287	2	0,1435		
TOTAL	2209,535	16			

$R^2 = 0,889$; Ajuste = 0,746.

4.6.1.4. Gráficos de contorno e superfície de resposta

A superfície de resposta possibilita fixar as condições reacionais mais apropriadas que maximizam a variável dependente (teor de ésteres etílicos), que foi utilizada para definir as faixas ótimas operacionais (proporção de óleos pinhão manso/palma, relação molar óleo/etanol e concentração do catalisador NaOH), para o sistema de transesterificação alcalina convencional.

Figura 19. Valores previstos pelo modelo matemático e valores observados no experimento para o teor de ésteres etílicos das misturas dos óleos de pinhão manso e palma, obtidos por transesterificação convencional.

Como apresentado anteriormente, todas as variáveis estudadas apresentaram influência no processo de transesterificação convencional, assim sendo, foram traçadas as curvas de contorno com suas respectivas superfícies de respostas de teor de ésteres etílicos, em função de duas variáveis para a determinação das melhores faixas de respostas, conforme ilustrado na Figura 20. Os valores de ésteres etílicos obtidos com a mistura binária proporção pinhão manso/palma 1PM2,5P (28,6% de óleo de pinhão manso) e razão molar óleo/etanol de 1:14 resultam em teor de ésteres etílicos de 98,2% (Figura 20a). Proporções maiores a 28,6% de óleo de pinhão manso e quantidades menores a X=14 de etanol reduziram produção de ésteres etílicos.

Dentro da interação dos fatores, proporção de óleos pinhão manso/palma versus concentração do catalisador ilustrados na Figura 20b, observou-se que com 28,6% de óleo de pinhão manso e 0,84% NaOH foram produzidos 99,8% de ésteres etílicos, e com 1,0% NaOH, 98,2% de ésteres etílicos.

A Figura 20c refere-se ao efeito das interações razão molar óleo/etanol e catalisador que resultaram com o maior teor de ésteres etílicos (99,8%), quando a quantidade de etanol foi 10 vezes a de óleo e 1% NaOH.

Sendo assim, os biodieseis dos ensaios 15 e 17 são considerados como os melhores pelo alto teor de ésteres etílicos, os quais foram obtidos a partir da mistura binária 1PM2,5P, com vantagem do ensaio 15 apresentar um maior rendimento da reação (7,1% a mais) utilizando menor concentração do catalisador (0,6% NaOH). Portanto, para obter biodiesel da mistura de pinhão manso e palma por transesterificação convencional, com teor de ésteres etílicos em média de 98,2% e um rendimento da reação de 88,8%, deve-se usar uma proporção dos óleos pinhão manso/palma de 1:2,5 (28,6% de pinhão manso), razão molar óleo/etanol de 1:14 e 0,6% de NaOH.

a) Proporção dos óleos pinhão manso/palma versus Razão molar óleo/etanol

b) Proporção dos óleos pinhão manso/palma versus concentração do catalisador

c) Razão molar óleo/etanol versus concentração do catalisador

Figura 20. Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do teor de ésteres etílicos produzidos por transesterificação convencional desde misturas de pinhão manso e palma, para razão molar óleo/etanol versus proporção de óleos pinhão manso/palma (a); proporção dos óleos pinhão manso/palma versus concentração do catalisador (b) e razão molar óleo/etanol versus concentração do catalisador.

4.6.2. Planejamento fatorial de transesterificação assistida por sonda ultrassônica.

Para o sistema de transesterificação assistida por ultrassom, a Tabela 21 apresenta os resultados experimentais dos ensaios expressados em rendimento da reação e teor de ésteres, e o teor de ésteres predito, para o arranjo delineamento composto central rotacional.

Tabela 21. Arranjo do delineamento composto central rotacional e respostas no sistema de transesterificação assistida por ultrassom.

Ensaio	Tipo ponto	Nível de variáveis [(Código) Real]			Respostas (% m/m)		
		Óleos pinhão manso/palma (m/m)	Relação molar óleo/etanol (m/m)	NaOH (% m/m)	Experimental		Predito Éster Etílico
					Rendimento da reação	Éster Etílico	
1	Fatorial	(-1)1:4,5	(-1)1:7,6	(-1)0,36	7,5	59,7	54,4
2	Fatorial	(+1)1:1,7	(-1)1:7,6	(-1)0,36	15,5	64,5	62,7
3	Fatorial	(-1)1:4,5	(+1)1:12,4	(-1)0,36	58,6	81,3	78,3
4	Fatorial	(+1)1:1,7	(+1) 1:12,4	(-1)0,36	49,3	83,8	86,6
5	Fatorial	(-1)1:4,5	(-1)1:7,6	(+1)0,84	57,7	75,1	75,9
6	Fatorial	(+1)1:1,7	(-1)1:7,6	(+1)0,84	71,5	86,3	84,1
7	Fatorial	(-1)1:4,5	(+1)1:12,4	(+1)0,84	80,8	93,9	99,7
8	Fatorial	(+1)1:1,7	(+1)1:12,4	(+1)0,84	86,7	99,0	108,0
9	Central	(0)1:2,5	(0)1:10	(0)0,60	49,6	83,9	84,8
10	Central	(0)1:2,5	(0)1:10	(0)0,60	53,9	87,5	84,8
11	Central	(0)1:2,5	(0)1:10	(0)0,60	46,4	83,9	84,8
12	Axial	(-1,68)1:10	(0)1:10	(0)0,60	62,7	72,2	77,8
13	Axial	(+1,68)1:1,4	(0)1:10	(0)0,60	80,8	91,7	91,7
14	Axial	(0)1:2,5	(-1,68)1:6	(0)0,60	30,6	47,8	64,7
15	Axial	(0)1:2,5	(+1,68)1:14	(0)0,60	93,5	101,6	104,8
16	Axial	(0)1:2,5	(0)1:10	(-1,68)0,20	30,8	47,7	56,7
17	Axial	(0)1:2,5	(0)1:10	(+1,68)1,00	77,2	96,1	92,7

4.6.2.1. Análise dos efeitos para o STAU

Os maiores efeitos significativos sobre o teor de ésteres etílicos resultaram a relação molar óleo/etanol e a concentração do catalisador NaOH, ambos no modelo linear (Tabela 22). No efeito da relação molar óleo/etanol (L) os ésteres etílicos aumentaram, em média, 23,8% quando a razão molar passou de seu nível inferior 1:7,6 para seu nível superior 1:12,4. Da mesma forma, o efeito da concentração do catalisador aumentou a concentração dos ésteres etílicos, em média, 21,4% quando a concentração do NaOH passou de seu nível inferior 0,36% para seu nível superior 0,84%. Com os mesmos comportamentos, ambos os efeitos também são revelados na transesterificação convencional, embora com maior efeito na transesterificação assistida por ultrassom. Muito provável, o maior efeito de esses fatores é porque a aplicação das ondas sonoras melhora o contato dos triacilgliceróis e o etanol e aumenta a atividade do catalisador, gerando uma maior transferência de massa em menor tempo de reação (4 minutos) (Stavarache et al., 2007; Chand et al., 2010; Kumar et al., 2011; He & Van Gerpen, 2012; Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi et al., 2014).

O efeito da proporção de óleos pinhão manso/palma foi também significativo no modelo linear, pois os ésteres etílicos aumentaram, em média, 8,1% quando as proporções reagiram com o nível inferior 1:4,5 (18,2% óleo de pinhão manso) e o nível superior 1:1,7 (37% óleo de pinhão manso). Esse comportamento se explica pelo aumento na quantidade do óleo de pinhão manso na mistura 1PM1,7P, e a consequente maior presença de ácidos graxos insaturados (Tabela 9), especialmente de maior reatividade como o ácido oléico (Aranda et al., 2008; Sáez-Bastante, Pinzi, Reyero, et al., 2014). Mas também, pela aplicação da sonda ultrassônica, que se confirma pelo maior efeito da proporção (óleo de pinhão manso), quando comparado com a transesterificação convencional (2,1%).

No entanto, quando a concentração do catalisador variou desde o extremo inferior para o extremo superior, isto é, desde 0,2% até 1,0% NaOH, o efeito resultou significativo no modelo quadrático, apresentando um decréscimo de 7,2% na produção dos ésteres etílicos. Mesmo assim, menor quando comparado ao efeito observado na transesterificação convencional (-13,9%). Assim sendo, se explica que 1,0% NaOH é

uma concentração elevada para uma eficiente reação de transesterificação, o excesso estaria gerando emulsões e géis que dificultam a purificação dos ésteres (Anastopoulos et al., 2009). As interações das variáveis duas a duas não apresentaram efeito significativo.

Tabela 22. Estimativa dos efeitos principais das variáveis explanatórias (no aplicativo Statistica13) sobre o teor de ésteres etílicos (%) das misturas binárias dos óleos de pinhão manso e palma, obtidos pelo sistema de transesterificação assistida por sonda ultrassônica.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	Nível descritivo (p)
Média	84,77815	1,197480	0,000199
Efeitos principais			
(1) Proporção pinhão manso/palma (L)	8,26102	1,125352	0,018056
Proporção pinhão manso/palma (Q)	-0,07779	1,239775	0,955675
(2) Relação molar óleo/etanol (L)	23,86023	1,125352	0,002217
Relação molar óleo/etanol (Q)	-5,21526	1,239775	0,052131
(3) Catalisador NaOH (L)	21,44583	1,125352	0,002742
Catalisador NaOH (Q)	-7,19939	1,239775	0,028398
Interações			
1L vs 2L	-2,10000	1,469694	0,289258
1L vs 3L	2,25000	1,469694	0,265447
2L vs 3L	-2,35000	1,469694	0,250943

*Termos estatisticamente significativos a 95% de confiança ($P \leq 0,05$), L = linear e Q = quadrático.

O gráfico de Pareto (Figura 21) nos confirma os efeitos das variáveis e suas interações duas a duas sobre o conteúdo de ésteres etílicos, no processo de transesterificação assistida por sonda ultrassônica. Assim como na transesterificação convencional as quantidades de etanol e do catalisador foram as variáveis que mais interferiram no teor de ésteres etílicos. No caso da relação molar óleo/etanol, esta variável influenciou no processo de transesterificação de forma que, quanto maior a relação molar (1:14), maior foi a produção de ésteres etílicos (Ensaio 15). O mesmo comportamento foi observado para o catalisador, ou seja, quanto maior a quantidade

do NaOH, maior o teor de ésteres no modelo linear (pontos fatoriais). Contudo, quando se utilizaram as concentrações extremas do catalisador (0,2% e 1,0% NaOH), ocorreu o contrário, isto é, o efeito foi negativo, consequentemente houve uma menor produção e/ou recuperação de ésteres etílicos. No caso, com 1,0% NaOH atribuiu-se à dificuldade de separação das fases biodiesel/glicerina em função da reação secundária de saponificação dos ácidos graxos livre (Moura, 2008).

4.6.2.2. Obtenção dos coeficientes de regressão

A Tabela 23 apresenta os Coeficientes de Regressão significativos para o modelo matemático que prediz a porcentagem de conversão de ésteres etílicos, a partir das misturas binárias dos óleos brutos de pinhão manso e palma. Assim, o modelo quadrático apresentou as seguintes expressões:

$$\% \text{ Ésteres Etílicos} = 84,77815 + 4,1305P + 11,9301M + 10,7229C - 3,55997C_1^2$$

Figura 21. Gráfico de Pareto com os efeitos das variáveis e suas interações sobre o teor de ésteres etílicos das misturas binárias dos óleos de pinhão manso e palma, obtidos pelo sistema de transesterificação assistida por sonda ultrassônica.

Tabela 23. Coeficientes de Regressão dos efeitos significativos para o teor de ésteres etílicos das misturas binárias dos óleos de pinhão manso e palma, obtidos pelo sistema de transesterificação assistida por sonda ultrassônica.

Termos	Coeficiente de Regressão ¹	Desvio Padrão	p
Intercepto	84,77815	1,197480	0,000199
Linear			
(1) P: Proporção pinhão manso/palma	4,13051	0,562676	0,018056
(2) M: Relação molar óleo/etanol	11,93011	0,562676	0,002217
(3) C: Catalisador NaOH	10,72291	0,562676	0,002742
Quadrático			
C ₁ : Catalisador NaOH	-3,59970	0,619887	0,028398

¹R² = 0,908; p = estatisticamente significativo em nível de 5% de probabilidade.

4.6.2.3. Análise de variância

A análise de variância (ANOVA) da Tabela 24 apresenta segundo o Teste de Fischer, F calculado para Regressão oito (8) vezes maior que o F_{4,12} tabelado ao nível de confiança de 95%, o que indica que a equação de regressão é estatisticamente significativa, o que valida o modelo e pode ser usada para fins preditivos. Isto pode ser confirmado com falta de ajuste não significativa em que apresentou F_{10,2} calculado menor ao F tabelado ao nível de confiança de 95%.

Tabela 24. ANOVA reorganizada para a transesterificação assistida por ultrassom de sonda da mistura binária dos óleos de pinhão manso e palma.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Teste F	
				calculado	tabulado
Regressão	3925,194	4	981,2985	29,29	3,26
Resíduo	416,220	12	34,685		
Falta de ajuste	407,532	10	40,7532	9,38	19,4
Erro puro	8,688	2	4,344		
TOTAL	4341,414	16			

R² = 0,904; Ajuste = 0,79.

O valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,904$) indica que 90,4% das variações no teor de ésteres etílicos produzidos pelo sistema de transesterificação assistida por sonda ultrassônica, são explicados pelo modelo ajustado, e reafirma que a regressão é significativa e válida para ser usada com fins preditivos, conforme ilustra a Figura 22 e os valores respectivos na Tabela 21.

Figura 22. Valores previstos pelo modelo matemático e valores observados no experimento para o teor de ésteres etílicos das misturas dos óleos de pinhão manso e palma, obtidos por transesterificação assistida por sonda ultrassônica.

4.6.2.4. Gráficos de contorno e superfície de resposta

A superfície de resposta possibilita fixar as condições reacionais mais apropriadas que maximizam a resposta (teor de ésteres etílicos) e ela foi utilizada para definir as faixas ótimas operacionais para o sistema de transesterificação alcalina assistida por sonda ultrassônica, a partir das misturas dos óleos de pinhão manso e palma, em função do teor de ésteres.

Como todas as variáveis estudadas apresentaram influência no processo de transesterificação, as curvas de contorno com suas respectivas superfícies de respostas de teor de ésteres etílicos foram traçadas em função de duas variáveis para a observação das melhores faixas de respostas, conforme ilustrado na Figura 23.

Os valores de ésteres etílicos obtidos com a mistura binária proporção pinhão manso/palma 1PM2,5P (28,6% de óleo de pinhão manso) e razão molar óleo/etanol de 1:14 resultaram em rendimentos em massa de 101,6% (Figura 23a). Proporções maiores do que 28,6% de óleo de pinhão manso e quantidades menores de X=14 de etanol reduziram a produção de ésteres etílicos. O aumento da proporção na mistura binária do óleo de pinhão manso aumenta o teor dos ácidos poli-insaturados, mais especificamente o linoléico (20% e 21,1% nas misturas subsequentes), que precisa de um maior tempo para a transesterificação (Stavarache et al., 2007; He & Van Gerpen, 2012). No caso do etanol, quantidades menores a X=14 não estariam suficientemente, deslocando o equilíbrio da reação em favor da produção dos ésteres (Zhou et al., 2003; Silva et al., 2010; Musa, 2016).

A interação dos fatores, proporção de óleos pinhão manso/palma versus concentração do catalisador ilustrados na Figura 23b, é observada quando com 37% de óleo de pinhão manso e 0,84% de NaOH, o teor de ésteres etílicos atingiu 99%.

A Figura 23c refere-se ao efeito das interações razão molar óleo/etanol e catalisador que produziram 101,6% de ésteres etílicos, quando a quantidade molar do etanol foi 14 vezes a mistura de óleo e 1,0% a concentração do NaOH (Ensaio 15).

O mais alto teor de ésteres etílicos foi obtido quando se utilizou o nível do ponto axial positivo (ensaio 15) da variável relação molar óleo/etanol. Portanto, para obter um biodiesel etílico da mistura de pinhão manso e palma por transesterificação assistida por sonda ultrassônica, com teor de ésteres etílicos em média de 100% e um rendimento da reação de 93%, deve-se usar uma proporção dos óleos pinhão manso/palma de 1:2,5 (28,6% de pinhão manso), razão molar óleo/etanol de 1:14 e 0,6% de NaOH.

a) Proporção dos óleos pinhão manso/palma versus razão molar óleo/etanol

b) Proporção dos óleos pinhão manso/palma versus concentração do catalisador

c) Razão molar óleo/etanol versus concentração do catalisador

Figura 23. Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do teor de ésteres etílicos produzidos por transesterificação assistida por sonda ultrassônica desde misturas de pinhão manso e palma, para razão molar óleo/etanol versus proporção de óleos pinhão manso/palma (a); proporção dos óleos pinhão manso/palma versus concentração do catalisador (b) e razão molar óleo/etanol versus concentração do catalisador.

4.6.3. Seleção das melhores condições reacionais da transesterificação

A transesterificação nas condições reacionais do ensaio 15 em ambos os sistemas (STC e STAU) produziram os melhores rendimentos da reação com os maiores teores de ésteres etílicos. As condições avaliadas foram com a mistura binária 1PM2,5P (28,6% de pinhão manso e 71,4% de palma), razão molar óleo/etanol 1:14 e 0,6% de NaOH conseguindo obter rendimento da reação acima de 88,8% com teores de ésteres etílicos superiores a 96,5%.

Levando em consideração os resultados do ensaio 8 do STAU (Figura 24), que produziu 86,7% de biodiesel com 99% de ésteres etílicos da mistura binária de óleos com 37% de pinhão manso, ou seja, 8,4% a mais do que foi utilizado no ensaio 15, também, sendo um óleo não comestível que possui importante conteúdo de ácidos graxos insaturados, foram os critérios julgados para avaliar as propriedades fluidodinâmicas.

Figura 24. Biodieseis dos ensaios 8 e 15 (US-F) de transesterificação assistida por sonda ultrassônica e do ensaio 15 (C-F) obtida por transesterificação convencional.

4.6.4. Caracterização físico-química do biodiesel

Na Tabela 25 são descritas as características físico-químicas do biodiesel dos ensaios que atingiram os melhores rendimentos da reação e teores de ésteres etílicos na etapa do planejamento experimental. Assim sendo, dentro do STC foi escolhido o

biodiesel do ensaio 15 com as condições reacionais de: proporção de óleos pinhão manso/palma de 1:2,5 (m/m), razão molar óleo:etanol de 1:14, NaOH de 0,6%, 60°C e 500 rpm por 60 minutos. Pelo sistema STAU foram escolhidos os biodieseis dos ensaios 8 e 15 produzidas com as condições de temperatura interna inicial da massa reacional de 50 °C e ultrassonicado no modo pulso (ciclo de trabalho de 70%) com amplitude de 50% por 4 minutos. O ensaio 8 foi desenvolvido com os fatores proporção de óleos pinhão manso/palma de 1:1,7 (m/m), razão molar óleo/etanol de 1:12,4 e NaOH de 0,84%. Entretanto, o ensaio 15 foi desenvolvido com os fatores proporção de óleos pinhão manso/palma de 1:2,5 (m/m), razão molar óleo/etanol de 1:14 e NaOH de 0,6%.

Tabela 25. Caracterização dos biodieseis obtidos com as melhores condições reacionais do sistema convencional e assistido por ultrassom.

Parâmetro	Unidade	Convencional	Ultrassom		Especificação (ANP,2014)
		Ensaio 15	Ensaio 8	Ensaio 15	
Ésteres etílicos	% massa	99,7	96,6	99,6	96,5 mín.
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	5,1±0,02	4,94±0,02	4,83±0,01	3,0 a 6,0
Massa específica a 20°C	kg/m ³	866,3±0,001	866,8±0,001	866,6±0,0003	850 a 900
Acidez	mg KOH/g	0,82	0,78	0,83	0,5 máx.
Teor de água	mg/kg	1150±0,01	342±0,002	1050±0,01	200 máx.
Estabilidade oxidativa	h	5,08±0,07	5,71±0,03	10,11±0,06	8 mín.
Ponto de fluidez	°C	7	7	7	---
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	25	12	27	19 máx.

A produção exclusiva de biodiesel dos ensaios 8 e 15 para a caracterização confirmaram a efetividade do rendimento em ésteres etílicos (mínimo 96,5%),

requerimento da ANP (2014), a partir da mistura de óleos brutos esterificados de pinhão manso e palma. É importante destacar, que aplicando sonda ultrassônica à reação de transesterificação se reduziu o tempo a 4 minutos, para produzir uma quantidade muito próxima de ésteres etílicos quando comparado ao STC, que foi produzida em 60 minutos. Essa eficiência do STAU já tinha sido observada também com outros tipos de óleos por Singh et al. (2007), Chand et al. (2010), He & Van Gerpen (2012) e Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi et al. (2014).

O ensaio 8, que também foi transesterificado aplicando sonda ultrassônica o biodiesel atingiu 96,6% de ésteres etílicos. Esse valor resultou menor aos ensaios 15 devido provavelmente dentre de outros fatores (menor relação molar óleo/etanol de 1:12,4), à composição da mistura binária (37% de pinhão manso e 63% de palma) que resulta em uma composição distinta de ácidos graxos com maior presença de insaturados, quando comparado com a mistura usada no ensaio 15 (1PM2,5P), em particular do ácido linoléico que por sua dupla ligação precisaria de um maior tempo de reação (Stavarache et al., 2007; He & Van Gerpen, 2012).

Em relação à viscosidade e à massa específica do biodiesel, os valores desses ensaios (8 e 15) estão dentro da faixa requerida, observando que os valores de viscosidade variam em referência ao ensaio 15, em que aquele biodiesel produzido pelo STAU resultara de menor viscosidade ($4,83 \text{ mm}^2/\text{s}$). Isso pode ser devido à aplicação de ultrassom que mais rapidamente facilita a transesterificação e com maior efetividade na transferência de massa dos AGI (Sáez-Bastante, Pinzi, Arzamendi, et al., 2014; Sáez-Bastante, Pinzi, Reyero et al., 2014), promovendo um biodiesel de maior concentração de ésteres etílicos insaturados e conseqüentemente menor viscosidade (Knothe, 2005).

Sobre a acidez e o teor de água, os biodieseis apresentaram valores superiores ao máximo requerido, 0,5 mg KOH/g e 200 mg/kg, respectivamente. No caso da acidez, as misturas binárias esterificadas apresentaram acidez de 0,76 mg KOH/g de óleo, e como biodiesel, entre 0,78 mg KOH/g e 0,83 mg KOH/g. Essa acidez poderia vir da hidrólise dos componentes da mistura binária de óleo esterificado causado pela umidade dos óleos e do etóxido. Assim, é importante retirar a maior quantidade de água reforçando a secagem (Portela, 2011), além de filtrar o biodiesel em camada de sulfato de sódio anidro após a lavagem, seguido de secagem a 105 °C

por 15 minutos (Brasilino, 2010). A presença de água reduz o calor de combustão do combustível dificultando a partida e diminuindo a potência. Também pode favorecer o crescimento microbiano de bactérias e fungos, podendo ocasionar o entupimento de filtros e corrosão metálica (Brito, 2011). Deve-se tomar conta também, que a acidez de um biocombustível é um fator imprescindível de controle uma vez que a presença de AGL pode desencadear todo um processo oxidativo do combustível, assim como também é responsável pela oxidação de partes internas do motor, causando a corrosão, formação de depósitos e incrustações (Portela, 2011).

Com relação à estabilidade oxidativa, quando observamos os biodieseis do ensaio 15, aquele produzido pelo STAU supera o requerimento mínimo de 8 minutos da ANP (2014). No entanto, o biodiesel obtido pelo processo convencional resultou com 5,08 minutos, devido provavelmente ao tratamento térmico da transesterificação (60 °C por 60 minutos) que possivelmente degradaram as substâncias antioxidantes naturais e afetaram parte dos ácidos graxos insaturados, além das condições do tratamento térmico e químico da esterificação. Também em decorrência, a redução do período de indução foi significativa (73,3%), a mistura binária 1PM2,5P apresentava um PI de 19 horas. No caso do biodiesel do ensaio 8, o baixo PI é explicado pela maior quantidade de ácidos graxos insaturados (63,1%) em sua composição que associado ao tratamento de esterificação, provocaram 69% de redução do PI, indicando uma menor estabilidade oxidativa (Akbar et al., 2009). Desse modo, a estabilidade desses biodieseis só pode ser melhorada com a utilização de antioxidantes sintéticos.

Com relação às propriedades de fluxo a frio, o ponto de fluidez se apresentou o mesmo para todos (7 °C), de onde se pode concluir que o sistema de produção de biodiesel, nem a composição de ácidos graxos tiveram influência. A mistura com óleo de pinhão manso ajudou a melhorar essa propriedade que no biodiesel de óleo de palma teve valores de fluidez na faixa de 9 °C a 19,7 °C (Ali & Tay, 2013; Noipin & Kumar, 2015; Verma et al., 2016; Gupta et al., 2016).

No caso do ponto de entupimento de filtro a frio, só o biodiesel do ensaio 8 correspondeu ao requerimento da norma (ANP, 2014), devido substancialmente à maior presença de ácidos graxos insaturados na mistura binária (1PM1,7P). Assim sendo, pode ser usado em regiões com temporadas um pouco frias como se especificam no ANEXO B.

Na comparação a mistura binária 1PM2,5P produzida por ultrassom (Ensaio 15) tem uma adequada estabilidade oxidativa (10,11 h), mas com inapropriado ponto de entupimento de filtro a frio (27 °C). A diferença da mistura 1PM1,7P (Ensaio 8) que resultara com baixa estabilidade oxidativa (5,71 h), mas com satisfatório ponto de entupimento de filtro a frio (12 °C).

4.6.5. Vantagens do sistema de transesterificação assistida por ultrassom

A aplicação da sonda ultrassônica de 20 kHz e 130 watts (50% de Amplitude, modo pulso a 70% ciclo de trabalho) permitiu produzir biodiesel para as melhores condições de reação (Ensaio 8 e 15), gerando as seguintes vantagens, quando comparado à transesterificação convencional:

- Menor tempo de reação, 4 minutos (93,3% a menos);

- Menor temperatura da massa reacional inicial (50°C);

- Sem agitação;

- Menor consumo de energia;

- Altos rendimentos da reação em massa, maior a 93,5% (5,24% a mais);

- Teores semelhantes de ésteres etílicos, próximo a 100% (3,47% a mais);

- Menos catalisador básico NaOH;

- Mantém alta a estabilidade à oxidação (10,1 h, ensaio 15)

- Menor viscosidade (5,3% a menos)

5. CONCLUSÕES

Dentro das condições experimentais utilizadas na pesquisa, os resultados nos permitem concluir que:

Óleos brutos de palma e de pinhão manso podem ser empregados na produção de biodiesel, porém misturas binárias produzem biodiesel com melhores propriedades e mais altos rendimentos.

Óleos brutos podem necessitar pré-tratamentos para reduzir sua acidez livre e torná-los aptos a serem transesterificados com sucesso.

Na comparação o sistema de transesterificação assistida por ultrassom resulta mais eficiente para a produção de biodiesel do que o tradicional, o que pode ser explicado pela maior transferência de massa gerada pelas condições únicas produzidas através da cavitação ultrassônica.

Este estudo demonstrou que a sonda ultrassônica pode ser utilizada para a produção de biodiesel em tempos 93,3% mais curtos do que o processo convencional de transesterificação, com a vantagem de preservar em parte a estabilidade oxidativa original.

As melhores misturas binárias dos óleos brutos foram compostas por 37% de pinhão manso e 63% de palma (1PM1,7P), e pela mistura binária de 28,6% de pinhão manso e 71,4% de palma (1PM2,5P), ambas propiciando altos rendimentos de ésteres etílicos (maiores que 96,6%).

Os estudos devem continuar para que sejam definidas novas misturas binárias que produzam biodiesel que se enquadre em todos os requisitos exigidos pelos órgãos reguladores.

REFERÊNCIAS¹.

- ABIOVE, APROBIO E UBRABIO. (2016). Biodiesel: Oportunidades e Desafios no longo prazo. [Slides]. In *Câmara Setorial da Cadeia Produtiva de Oleaginosas e Biodiesel*. Brasília, DF: Autor.
- Achten, W. M. J., Verchot, L., Franken, Y. J., Mathisjs, E., Singh, V. P., Aerts, R., & Muys, B. (2008). *Jatropha* bio-diesel production and use. *Biomass and Bioenergy*, 32, 1063-1084.
- Agarwal, D., & Agarwal, A. K. (2007). Performance and emissions characteristics of *Jatropha* oil (preheated and blends) in a direct injection compression ignition engine. *Applied Thermal Engineering*, 27, 2314-2323.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil). (2016). *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2016*. Rio de Janeiro, RJ: ANP, 2008.
- Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (2014, 26 de agosto). Resolução ANP Nº 45 de 25/8/2014 e Resolução ANP Nº 51 de 25/11/2015. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. *Diário Oficial da União [dou]*. Recuperado de <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>.
- Akbar, E., Yaakob, Z., Kamarudin, S. K., Ismail, M., & Salimon, J. (2009). Characteristic and composition of *Jatropha curcas* oil seed from Malaysia and its potential as biodiesel feedstock. *European Journal of Scientific Research*, 29, 396-403.
- Ali, E. N., & Tay, C. I. (2013). Characterization of biodiesel produced from palm oil via base catalyzed transesterification. *Procedia Engineering*, 53, 7-12.
- Almeida, S. C. A., Belchior, C. R., Nascimento, M. V. G., Vieira, L. S. R., Fleury, G. (2002). Performance of a diesel generator fuelled with palm oil. *Fuel*, 81, 2097-2102.

¹ De acordo com o estilo APA (*American Psychological Association*).

- Almeida, V. F., García-Moreno, P. J., Guadix, A., & Guadix, E. M. (2015). Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. *Fuel Processing Technology*, 133, 152-160.
- Alves, M. A. B. (2010). *Otimização da Obtenção de Biodiesel Etílico de Pinhão-Manso (Jatropha curcas L.)*. (Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Agroenergia, Universidade Federal de Tocantins). Recuperado de http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=194942.
- American Oil Chemists' Society. (2003). *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. Champaign, IL: Author.
- Anastopoulos, G., Zannikou, Y., Stournas, S., & Kalligeros, S. (2009). Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters. *Energies*, 2, 362-376.
- Antonini, J. C. A., Veloso, R. F., & Malaquias, J. V. (2015). Produtividade de óleo da palma de óleo cultivada com irrigação suplementar nas condições de clima tropical de savana. Trabalho apresentado no XXV CONIRD – Congresso Nacional de Irrigação e Drenagem (pp. 1121-1126).
- Aranda, D. A. G., Santos, R. T. P., Tapanes, N. C. O., Ramos, A. L. D., & Antunes, O. A. C. (2008). Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catalyst Letters*, 122, 20-25.
- Avellaneda, V. F. A. (2010). *Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal*. (Tesis de doctorado, Departament d'Enginyeria Química, Universitat Rovira I Virgili). Recuperado de <http://hdl.handle.net/10803/8588>.
- Becker, K., & Makkar, H. P. S. (2008). *Jatropha curcas*: A potential source for tomorrow's oil and biodiesel. *Lipid Technology*, 20(5), 104-107. doi: 10.1002/lite.200800023
- Benjumea, H., Agudelo, S. P. N., & Cano, G. J. (2004). Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma para la producción de biodiesel. *Scientia Et Technica*, 24, 169-174.

- Berchmans, H. J., & Hirata, S. (2008). Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology*, 99, 1716-1721.
- Bojan, S. G., & Durairaj, S. K. (2012). Producing biodiesel from high free fatty acid *Jatropha curcas* oil by a two step method – An Indian case study. *Journal of Sustainable Energy & Environment*, 3, 63–66.
- Borges, L. B. B. (2014). *Aplicação de catalisador químico heterogêneo na transesterificação de mistelas etanólicas de óleo de soja*. (Dissertação de mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo). Recuperado de <http://www.teses.usp.br>.
- Brasilino, M. G. A. (2010). *Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de pinhão manso (Jatropha curcas L) e suas misturas ao diesel*. (Tese de doutorado, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba). Recuperado de <http://tede.biblioteca.ufpb.br:8080/handle/tede/7178>.
- Brito, J. Q. A. (2011). *Obtenção de Biodiesel via Rota Etílica Auxiliado por Ondas Ultrassônicas*. (Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia). Recuperado de <https://repositorio.ufba.br>.
- Brito, J. Q. A., Silva, C. S., Almeida, J. S., Korn, M. G. A., Korn, M., & Teixeira, L. S. G. (2012). Ultrasound-assisted synthesis of ethyl esters from soybean oil via homogeneous catalysis. *Fuel Processing Technology*, 95, 33-36.
- Carvalho, A. K. F. (2011). *Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica: Comparação de desempenho de catalizadores heterogêneos*. (Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo). Recuperado de <http://www.teses.usp.br>.
- César, A. S., & Batalha, M. O. (2013). Brazilian biodiesel: The case of the palm's social projects. *Energy Policy*, 56, 165-174.
- Chand, P., Chintareddy, V. R., Verkade, J. G., & Grewell, D. (2010). Enhancing biodiesel production from soybean oil using ultrasonics. *Energy Fuels*, 24, 2010-2015.
- Chongkhong, S., Tongurai, C., Chetpattananondh, P., & Bunyakan, C. (2007, March). Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy*. Ahead of print. doi: 10.1016/j.biombioe.2007.03.001.

- Choudhury, H. A., Srivastava, P., & Moholkar, V. S. (2014). Single-Step Ultrasonic Synthesis of Biodiesel from Crude *Jatropha curcas* Oil. *American Institute of Chemical Engineers AIChE Journal*, 60, 1572–1581.
- CODEX STAN 210–1999. *Standard for named vegetable oils*. Roma, Lácio: Author.
- Conselho Nacional de Política Energética. (2016, 15 de abril). Resolução nº 3, de 7 de abril de 2016. Dispõe sobre adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. *Diário Oficial da União* [dou]. Recuperado de http://www.mme.gov.br/documents/10584/3201726/RES_3_CNPE_BIODIESEL.pdf.
- Correia, M. S. J. (2009). *Avaliação do potencial de Jatropha curcas L. para a produção de biodiesel (Santiago – Cabo Verde)*. (Dissertação de mestrado, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa). Recuperado de <http://www.repository.utl.pt/handle/10400.5/1601>.
- Crabbe, E., Nolasco-Hipolito, C., Kobayachi, G., Sonomoto, K. & Ishizaki, A. (2001). Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process Biochemistry*, 37, 65-71.
- Cuevas, M. S., Rodrigues, C. E. C., & Meirelles, A. J. A. (2009). Effect of solvent hydration and temperature in the deacidification process of sunflower oil using ethanol. *Journal of Food Engineering*, 95, 291-297.
- Deng, X., Fang, Z., & Liu, Y. (2010). Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process. *Energy Conversion and Management*, 51(12), 2802-2807.
- Dias, L. S. (2015). *Efeito da matéria insaponificável do óleo de palma (Elaeis guineenses) na estabilidade oxidativa de óleo de soja sob estocagem acelerada em estufa*. (Dissertação de mestrado, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”). Recuperado de <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/127825>.
- Dunn, R. O. (2005). Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology*, 86, 1071-1085.
- El-Araby, R., Amin, A., El Morsi, A. K., El-Ibiari, N. N., & El-Diwani, G. I. (Article in press). Study on the characteristics of palm oil- biodiesel-diesel fuel blend. *Egyptian Journal of Petroleum*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.03.002>

- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2017). Pesquisa e Desenvolvimento. Recuperado de <https://www.embrapa.br/agroenergia>.
- Energía y Minas. (2017, 20 de abril). Decreto Supremo Nº 021-2007-EM. Aprueban Reglamento para la Comercialización de Biocombustibles. *El Peruano*. Recuperado de <http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/Hidrocarburos/Legislacion/Biocombustibles/Decreto Supremo No 021-2007-EM.pdf>.
- Erhan, S. Z. (2005). Vegetable Oils as Lubricants, Hydraulic Fluids, and Inks. In: F. Shahidi (Ed), *Bayley's Industrial Oil and Fat Products* (6th ed., pp. 7:259-278). Hoboken, NJ: WILEY-INTERSCIENCE.
- FAS Lima, & Bean, C. E. (2017). *Peru biofuels annual*. Washington, DC: USDA Foreign Agricultural Service.
- Freire, L. M. S. (2009). *Otimização da síntese etanólica do biodiesel de pinhão manso (Jatropha curcas L.) e determinação de seus parâmetros fluidodinâmicos*. (Dissertação de mestrado, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Paraíba). Recuperado de <http://tede.biblioteca.ufpb.br/handle/tede/7082>.
- Garay, R., Hidalgo, E., Alegría, J. A., & Mendieta, O. W. (2012). Determinación de periodos fisiológicos en la maduración y calidad del aceite de piñón blanco (*Jatropha curcas* L.). *Información Tecnológica*, 3(4), 53-64.
- García, de S. D., Sandoval, del A. J., Saldaña, R. R., Cárdenas, de R. G., Soplin, R. J. A., Sotero, S. V., ... Mancini, F. J. (2008). Fraccionamiento e interesterificación del aceite de palma (*Elaeis guineensis*) cultivado en la amazonía peruana. *Grasas y Aceites*, 59(2), 104-109.
- Gibon, V., De Greyt, W., & Kellens, M. (2007). Palm oil refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109, 315-335. DOI 10.1002/ejlt.200600307.
- Gliszczynska-Swiglo A., & Sikorska, E. (2004). Simple reversed-phase liquid chromatography method for determination of tocopherols in edible plant oils. *Journal of Chromatography A*, 1048 (2), 195-198.
- Gonçalves, C. B., & Meirelles, A. J. A. (2004). Liquid-Liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol+ water at 318.2 K. *Fluid Phase Equilibria* 221, 139-150.

- Goyal, P., Sharma, M. P., & Jain, S. (2012). Optimization of Conversion of High Free Acid *Jatropha curcas* Oil to Biodiesel Using Response Surface Methodology. *ISRN Chemical Engineering* 2012, 1-8.
- Greyt, W., & Kellens, M. (2005). Deodorization. In: F. Shahidi (Ed), *Bayley's Industrial Oil and Fat Products* (6th ed., pp. 5:341-383). Hoboken, NJ: WILEY-INTERSCIENCE.
- Gunstone, F. D. (2005). Vegetable Oils. In: F. Shahidi (Ed), *Bayley's Industrial Oil and Fat Products* (6th ed., pp. 1:213-268). Hoboken, NJ: WILEY-INTERSCIENCE.
- Gunstone, F. D., & Harwood, J. L. (2007). Occurrence and characterization of oils and fats. In: F. D. Gunstone, J. L. Harwood, & A. J. Dijkstra (Eds), *The Lipid Handbook* (3rd ed., pp. 37-141). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Gunstone, F. D., Alander J., Erhan, S. Z., Sharma, B. K., Mc keon, T. A., & Lin, J. T. (2007). Nonfood Uses of Oils and Fats. In: F. D. Gunstone, J. L. Harwood, & A. J. Dijkstra (Eds), *The Lipid Handbook* (3rd ed., pp. 591-632). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Gupta, J., Agarwal, M., & Dalai, A. K. (2016). Optimization of biodiesel production from mixture of edible and nonedible vegetable oils. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bcab.2016.08.014>
- Hameed, B. H., Lai, L. F., & Chin, L. H. (2009). Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: an optimized process. *Fuel Processing Technology*, 90, 606-610.
- Hanh, H. D., Dong, N. T., Okitsu, K., Nishimura, R., & Maeda, Y. (2009). Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition. *Renawable Energy*, 34, 780-783.
- Hanh, H. D., Dong, N. T., Starvarache, C., Okitsu, K., Maeda, Y., & Nishimura, R. (2008). Methanolysis of triolein by low frequency ultrasonic irradiation. *Energy Conversion and Management*, 49, 276–280.
- Hartman, L., & Lago, R. C. A. (1973). Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, 22, 475-477.
- Hayyan, A., Hashim, M. A., & Hayyan, M. (2015). Application of a Novel Catalyst in the Esterification of Mixed Industrial Palm Oil for Biodiesel Production. *Bioenerg. Res.* 8, 459-463. doi: 10.1007/s12155-014-9502-0

- Hayyan, A., Zahangir, A. Md., Mirghani, M. E. S., Kabbashi, N. A., Nazashida, M. H. N. I., Mohd, S. Y., & Tahiruddin, S. (2011). Reduction of high content of free fatty acid in sludge palm oil via acid catalyst for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 92, 920-924.
- He, B., & Van Gerpen, J. H. (2012). Application of ultrasonication in transesterification processes for biodiesel production. *Biofuels*, 3(4), 479-488.
- Huerga, I. R., Zanuttini, M. S., Gross, M. S., & Querini, C. A. (2014). Biodiesel production from *Jatropha curcas*: Integrated process optimization. *Energy Conversion and Management*, 80, 1-9.
- Instituto de Innovación Agraria. (2017). PNIA en cultivos agroindustriales. Recuperado de <http://www.inia.gob.pe/programas/agroindustrial>.
- Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. (2007). *Preguntas y respuestas más frecuentes sobre biocombustibles*. San José, Costa Rica: IICA.
- Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. (2010). *Atlas de la agroenergía y los biocombustibles en las Américas. II Biodiesel. Programa hemisférico en agroenergía y biocombustibles*. San José, Costa Rica: IICA.
- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. (2016). *Nota técnica - INPE apresenta taxa de desmatamento consolidada do PRODES 2015*. São José dos Campos, SP: Autor.
- Jansri, S., Ratanawilai, S. B., Allen, M. L., & Prateepchaikul, G. (2011). Kinetics of methyl ester production from mixed crude palm oil by using acid-alkali catalyst. *Fuel Processing Technology*, 92, 1543–1548.
- Khuri, A. I., & Cornell, J. A. (1987). *Response Surfaces: Design and Analyses*. (2nd. ed.). New York: Marcel Dekker.
- Kiliç, M., Uzun, B. B., Pütün, E., & Pütün, A. E. (2013). Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design. *Fuel Processing Technology*, 111, 105 – 110.
- Knothe, G. (2005). Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel processing technology*, 86, 1059 -1070.
- Knothe, G. (2007). Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel processing technology*, 88(7), 669-677.

- Knothe, G., & Dunn, R. O. (2009). A comprehensive evaluation of the melting points of fatty acids and esters determined by differential scanning calorimetry. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, 843-856.
- Knothe, G., & Steidley, K. R. (2005). Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, 84, 1059-065.
- Kumar, D., Kumar, G., Poonam, & Singh, C. P. (2010a). Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication. *Ultrasonic Sonochemistry*, 17, 555-559.
- Kumar, D., kumar, G., Poonam, & Singh, C. P. (2010b). Ultrasonic-assisted transesterification of *Jatropha curcas* oil using solid catalyst, Na/SiO₂. *Ultrasonic Sonochemistry*, 17, 839-844.
- Kumar, G., Kumar, D., Poonam, Johari, R., & Singh, C. P. (2011). Enzymatic transesterification of *Jatropha curcas* oil assisted by ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 923-927.
- Kuss, V. V., Kuss, A. V., Rosa, R. G., Aranda, D. A. G., & Cruz, Y. R. (2015). Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1013-1020.
- Kywe, T. T., & Oo, M. M. (2009). Production of Biodiesel from *Jatropha* Oil (*Jatropha curcas*) in Pilot Plant. *Proceedings of world academy of science, engineering and technology*, 38, 481-487.
- Laviola, B. G, Alves, A. A., & Rocha, R. B. (2013). Estratégias agrônômicas para aproveitamento da torta do pinhão-mansô e melhoramento genético visando ao desenvolvimento de cultivares atóxicas de alto desempenho. Trabalho apresentado no *Simpósio destoxificação e aproveitamento de tortas de pinhão-mansô e mamona* (pp. 23-51). Brasília, DF.
- Laviola, B. G. (2015). Disponibilidade de Matérias Primas e Oportunidades de Diversificação da Matriz Energética do Biodiesel. In *Câmara Setorial da Cadeia Produtiva de Oleaginosas e Biodiesel [Slides]*. Brasília, DF: Embrapa.
- Leite, L. F. (2012). Considerações sobre as estratégias público-privadas para o desenvolvimento de biorrefinarias. *Agroenergia Em Revista*, 4(7-9).

- Li, G., Xu, J., Du, W., Li, Y., & Liu, D. (2013). Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 742-748.
- Machado, S. A. (2013). *Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de macaúba (Acrocomia aculeata) pela rota etílica*. (Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo). Recuperado de <http://www.teses.usp.br>.
- Mba, O. I., Dumont, M., & Ngadi, M. (2015). Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry – A review. *Food Bioscienc*, 10, 26-41. doi: 10.1016/j.fbio.2015.01.003.
- Mekhilef, S., Siga, S., & Saidur, R. (2011). A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1937–1949.
- Melo, J. C. (2007). *Otimização da produção de biodiesel*. (Dissertação de mestrado, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco). Recuperado de <http://repositorio.ufpe.br>.
- Melo, M. A. M. F. (2010). *Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel*. (Dissertação de mestrado, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba). Recuperado de <http://tede.biblioteca.ufpb.br/handle/tede/7149>.
- Mendow, G., Veizaga, N. S., & Querini, C. A. (2011). Ethyl ester Production by homogeneous alkaline transesterification: Influence of the catalyst. *Bioresource Technology*, 102, 6385-6391. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.072>
- Ministerio de Agricultura. (2012). *Palma Aceitera. Principales aspectos de la cadena agropecuaria*. Lima, Perú: Dirección General de Competitividad Agraria.
- Ministerio del Ambiente. Dirección General de Ordenamiento Territorial. (2015). *Cuantificación y análisis de la deforestación en la amazonia peruana en el periodo 2010-2011-2013-2014*. Lima, Perú: Autor.
- Moraes, D. C. (2010). *Síntese de biodiesel etílico de girassol utilizando transesterificação alcalina seguido da adição on pot de H₂SO₄*. (Dissertação de mestrado, Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande). Recuperado de <http://repositorio.furg.br/handle/1/6327>.
- Moura, K. R. M. (2008). *Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a*

- avaliação da estabilidade térmica*. (Tese de doutorado, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba). Recuperado de <http://www.quimica.ufpb.br>.
- Musa, I. A. (2016). The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25, 21-31.
- Narváez, P. C., Noriega, M. A., & Cadavid, J. G. (2015). Kinetics of palm oil ethanolysis. *Energy*, 83, 337-342.
- Navarro, F. M. S., Navarro, R. M. S., Bertevello, L. C., & Tambourgui, E. B. (2007). Estudo da solução de solventes na desacidificação do óleo de farelo de arroz: extração líquido-líquido. *Scientia Plena*, 3(1), 1-5.
- Nikhom, R., & Tongurai, C. (2014). Production development of ethyl ester biodiesel from palm oil using a continuous deglycerolisation process. *Fuel*, 117, 926-931.
- Noipin, K., & Kumar, S. (2015). Optimization of ethyl ester production assisted by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 548-558.
- Nolte, G. E., Luxbacher, K., & Bean, C. E. (2016). *Peru biofuels annual*. Washington, DC: USDA Foreign Agricultural Service.
- Ocrospoma, R. D. L. (2008). *Situación y perspectivas de los biocombustibles en el Perú*. Recuperado de <http://www.iica.int>
- Olorunfemi, M. F., Oyebanji, A. O., Awoite, T. M., Agboola, A. A., Oyelakin, M. O., Alimi, J. P., Ikotun, I. O., Olagbaju, R. A., & Oyedele, A. O. (2014). Quality assessment of palm oil on sale in major markets of Ibadan, Nigeria. *International Journal of Food Research*, 1, 8-15.
- Om Tapanes, N. C., Aranda, D. A. G., Carneiro, J. W. de M., & Antunes, O. A. C. (2008). Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel*, 87, 2286-2295.
- Paiva, E. J. M. (2010). *Estudo da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Babaçu e Etanol utilizando a Transesterificação Alcalina Tradicional com Agitação Mecânica e Assistida por Ultrassons*. (Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo). Recuperado de <http://www.teses.usp.br>.
- Palmas. (2013). Producción de biodiesel de palma. In *I Simposio Internacional de Biocombustibles [Slides]*. Tarapoto, Perú: Autor.

- Pinto, A. C., Guarieiro, L. L. N., Rezende, M. J. C., Ribeiro, N. M., Torres, E. A., Lopes, W. A. De Andrade, J. B. (2005). Biodiesel: An Overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 1313-1330.
- Pinzi, S., Garcia, I. L., Lopez-Gimenez, F. J., Luque de Castro, M. D., Dorado, G., & Dorado, M. P. (2009). The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social, economical and technical implications. *Energy & Fuels*, 23(5), 2325-2341.
- Portela, F. M. (2011). *Efeito da catálise ácida e alcalina na produção e propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de pinhão-mansão*. (Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia). Recuperado de <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17330>.
- Programa Cooperativo de Investigación, Desarrollo e Innovación Agrícola para los Trópicos Suramericanos. (2015). Red Agroenergía. Recuperado de <http://www.procitropicos.org.br/portal/newbb/viewforum.php?forum=5>.
- Programa de Biocombustíveis de la Región San Martín. (2013). Política Regional y Avances en la Promoción de los Biocombustibles en la región San Martín. In / *Simposio Internacional de Biocombustibles [Slides]*. Tarapoto, Perú: Autor.
- Raja, S. A., Smart, D. S. R., & Lee, C. L. R. (2011). Biodiesel production from jatropha oil its characterization. *Research Journal of Chemical Sciences*, 1, 81-87.
- Regitano-d'Arce, M. A. B. (2006a). Química básica dos lipídeos. In: M. Oetterer, M. A. B. Regitano-d'Arce, & M. H. F. Spoto, *Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos* (pp. 196-242). São Paulo, SP: Manole.
- Regitano-d'Arce, M. A. B. (2006b). Deterioração de lipídeos - ranço. In: M. Oetterer, M. A. B. Regitano-d'Arce, & M. H. F. Spoto, *Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos*. (pp. 243-299). São Paulo, SP: Manole.
- Regitano-d'Arce, M. A. B., & Vieira, T. M. S. (2008). Produção de biodiesel exige agentes e cuidados específicos. *Visão Agrícola*, 2(8), 38-40.
- Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. (2016). *Renewables 2016 Global Status Report*. Paris, France: REN21 Secretariat.
- Rezende, J. R. (2009). *Desacidificação do óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel*. (Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia).

- Recuperado de <http://www.uesb.br/ppgengalimentos/index.php?pagina=dissertacoes>
- Ribeiro, R. A., Queiroz, M. das G. M. N., Alves, V. L., Prata, E. R. B. A., Barbosa, E. S., Santos, E. M., & Mota, B. S. N. (2010). Efeitos do tempo de armazenamento sobre as propriedades físico-químicas de óleo de *Jatropha curcas* (Pinhão Manso). *Rev. bras. ol. fibras.*, 14(1), 1-7.
- Rodrigues, C. E. C., Gonçalves, C. B., Marcon, E. C., Batista, E. A. C., & Meirelles, A. J. A. (2014). Deacidification of rice bran oil by liquid-liquid extraction using a renewable solvent. *Separation and Purification Technology*, 132, 84-92.
- Rodrigues, C. E. C., Onoyama, M. M., & Meirelles, A. J. A. (2006). Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction. *Journal of Food Engineering*, 73, 370-378.
- Sáez-Bastante, J., Pinzi, S., Arzamendi, G., Luque de Castro, M. D., Priego-Capote, F., & Dorado, M. P. (2014). Influence of vegetable oil fatty acid composition on ultrasound-assisted synthesis of biodiesel. *Fuel*, 125, 183-191.
- Sáez-Bastante, J., Pinzi, S., Reyero, I., Priego-Capote, F., Luque de Castro, M. D., & Dorado, M. P. (2014). Biodiesel synthesis from saturated and unsaturated oils assisted by the combination of ultrasound, agitation and heating. *Fuel*, 131, 6-16.
- Samani, B. H., Zareiforoush, H., Lorigooini, Z., Ghobadian, B., Rostami, S., & Fayyazi, E. Ultrasonic-assisted production of biodiesel from Pistacia atlantica Desf. oil. *Fuel*, 168, 22-26.
- Sangaletti, N. (2012). *Transesterificação química e enzimática de miscela etanólica de óleo de soja*. (Tese de doutorado, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo). Recuperado de <http://www.teses.usp.br>.
- Sangaletti-Gerhard, N., Groppo, S., Rodella, J., Vieira, T. M. S., & Regitano-d'Arce, M. A. B. (2014). Alkaline-catalyzed ethanolysis of soybean oil ethanolic miscella. *Fuel*, 116, 415-420.
- Santos, C. F., Pires, J. M. F., Faria-Machado, A. F., Couto, L., Kalaoum, J., Damasceno Jr, P. C., & Antoniasse, R. (2011). Avaliação do rendimento de óleo no amadurecimento de frutos de Pinhão-manso. Trabalho apresentado no II Congresso Brasileiro de Pesquisas em Pinhão manso. Brasília, DF.

- Santos, F. F. P. (2009). *Produção de biodiesel assistida por ultra-som*. (Dissertação de mestrado, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Ceará). Recuperado de <http://www.repositorio.ufc.br>.
- Santos, S. B., Martins, M. A., Aguilar, P. R. M., Caneschi, A. L., Carneiro, A. C. O., & Dias, L. A. S. (2012). Acúmulo de matéria seca e óleo nas sementes de pinhão-mansão e qualidade do óleo extraído. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16(2), 209–215.
- Sarin, R., Sharma, M., Sinharay, S., & Malhotra, R. K. (2007). Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. *Fuel*, 86(10-11), 1365–1371.
- Scrimgeour, C. (2005). Chemistry of Fatty Acids. In: F. Shahidi (Ed), *Bayley's Industrial Oil and Fat Products* (6th ed., pp. 1:1-43). Hoboken, NJ: WILEY-INTERSCIENCE.
- Scrimgeour, C. M., & Harwood, J. L. (2007). Fatty acid and lipid structure. In: F. D. Gunstone, J. L. Harwood, & A. J. Dijkstra (Eds), *The Lipid Handbook* (3rd ed., pp. 1-36). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Shahidi, F. (2005). Quality Assurance of Fats and Oils. In: F. Shahidi (Ed), *Bayley's Industrial Oil and Fat Products* (6th ed., pp. 14:565-575). Hoboken, NJ: WILEY-INTERSCIENCE.
- Silva, C. A. S., Sanaiotti, G., Lanza, M., Meirelles, A. J. A., & Batista, E. A. C. (2010). Liquid – Liquid Equilibrium Data for Systems Containing *Jatropha curcas* Oil + Oleic acid + Anhydrous Ethanol + Water at (288.15 to 318.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(7), 2416-2423.
- Silva, J. S. O. (2006). *Produtividade de óleo de palma na cultura do dendê na Amazônia Oriental: Influência do clima e do material genético*. (Dissertação de mestrado, Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa). Recuperado de <http://locus.ufv.br>.
- Silva, Lanza, M., Batista, E. A. C., Rodrigues, A. M. C., Meirelles, A. J. A. & L. H. M. da Silva. (2011). Liquid-Liquid Equilibrium Data for systems Containing Palm Oil Fractions + Fatty Acids + Ethanol + Water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 1892-1898.
- Silveira, D. A. (2012). *Produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-mansão (Jatropha curcas L.) e etanol em reator supercrítico*. (Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina). Recuperado de <https://repositorio.ufsc.br>.

- Singh, A. K., Fernando, S. D., & Hernandez, R. (2007). Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication. *Energy & Fuels*, 21, 1161-1164.
- Sonics. (2004). *Autotune Series High intensity Ultrasonic Processor – User's Guid [Catalog]*. Newtown, CT: Author.
- Souza, G. M., Victoria, R. L., Joly, C. A., & Verdade, L. M. (Eds.). (2015). *SCOPE Bioenergy & Sustainability: bridging the gaps*. São Paulo, SP: SCOPE.
- Stavarache, C., Vinatoru, M., & Maeda, Y. (2007). Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 380-386.
- Tang, Z., Wang, L., & Yang, J. (2007). Transesterification of the crude *Jatropha curcas* L. oil catalyzed by micro-NaOH in supercritical and subcritical methanol. *European Journal of Lipid Science Technology*, 109, 585-590. DOI 10.1002/ejlt.200600254.
- Tiwari, A. K., Kumar, A., & Raheman, H. (2007). Biodiesel production from *Jatropha* oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy*, 31, 569-575.
- Veljković, V. B., Avramović, J. M., & Stamenković, O. S. (2012). Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 1193-1209.
- Verma, P., Sharma, M. P., & Dwivedi, G. (2016). Evaluation and enhancement of cold flow properties of palm oil and its biodiesel. *Energy Reports*, 2, 8-13.
- Völz, M. D. A. (2009). *Biodiesel a partir de óleos de alta acidez: Desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo*. (Dissertação de mestrado, Escola de Química de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande). Recuperado de <http://www.ppgquimica.furg.br>.
- Vyas, A. P., Verma, J. L., & Subrahmanyam, N. (2010). A review of FAME production processes. *Fuel*, 89, 1-9.
- Worapun I., Pianthong K., & Thaiyasuit P. (2012a). Optimization of biodiesel production from crude palm oil using ultrasonic irradiation assistance and response surface methodology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 87, 189-197.

- Worapun I., Pianthong K., & Thaiyasuit P. (2012b). Two-step biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. oil using ultrasonic irradiation assisted. *Journal of Oil Science*, 61(4), 165-172.
- Yusup, S., Bokhari, A., Chuah, L. F., & Ahmad, J. (2015). Pre-blended methyl esters production from crude palm and rubber seed oil via hydrodynamic cavitation reactor. *Chemical Engineering Transactions*, 43, 517-522. DOI: 10.3303/CET1543087.
- Zhou, J., Xiong, Y., & Liu, X. (2017). Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods. *Fuel*, 188, 61-68.
- Zhou, W., Konar, S. K., & Boocock, D. G. B. (2003). Ethyl Esters from the Single-Phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80, 367-371.

APÊNDICES

APÊNDICE A. Composição de ácidos graxos, provável composição de triacilgliceróis e massa molar média (M) dos óleos brutos de pinhão manso e palma.

Ácidos Graxos	M _{AG} (g/mol)	M _{TG} (g/mol)	Pinhão manso			Palma		
			Média (%)	M _{AG} (g/mol)	M _{TG} (g/mol)	Média (%)	M _{AG} (g/mol)	M _{TG} (g/mol)
Láurico	200,318	638,954				0,08	0,16	0,51
Mirístico	228,371	723,113				0,62	1,41	4,47
Palmítico	256,424	807,272	13,14	33,70	106,10	42,46	108,87	342,74
Palmitoléico	254,408	801,224	0,63	1,61	5,06	0,10	0,25	0,77
Esteárico	284,477	891,431	6,53	18,57	58,21	5,45	15,50	48,56
Oléico	282,462	885,386	43,43	122,67	384,50	40,22	113,61	356,10
Linoléico	280,446	879,338	35,78	100,35	314,64	10,33	28,98	90,86
Linolênico	278,430	873,290	0,18	0,50	1,56	0,23	0,63	1,97
Araquídico	312,531	975,593	0,18	0,55	1,73	0,36	1,12	3,50
11-Eicosanoico	310,515	969,545	0,13	0,41	1,28	0,16	0,51	1,58
Soma			100,00	278,36	873,07	100,00	271,03	851,08
M			866,18 (para 0,37%AGL)			813,30 (para 2,17% AGL)		

APÊNDICE B. Composição de ácidos graxos, provável composição de triacilgliceróis e massa molar média das misturas binárias dos óleos brutos de pinhão manso e palma.

Ácidos Graxos	M _{AG} (g/mol)	M _{TG} (g/mol)	Mistura 1PM1,4P			Mistura 1PM1,7P			Mistura 1PM2,5P		
			Média (%)	M _{AG} (g/mol)	M _{TG} (g/mol)	Média (%)	M _{AG} (g/mol)	M _{TG} (g/mol)	Média (%)	M _{AG} (g/mol)	M _{TG} (g/mol)
Láurico	200,318	638,954	0,21	0,42	1,33	0,05	0,11	0,34	0,06	0,12	0,38
Mirístico	228,371	723,113	0,43	0,97	3,08	0,37	0,84	2,66	0,41	0,94	2,98
Palmitico	256,424	807,272	29,28	75,09	236,41	30,46	78,12	245,93	32,99	84,60	266,33
Palmitoléico	254,408	801,224	0,32	0,81	2,56	0,29	0,73	2,31	0,25	0,63	1,97
Estearico	284,477	891,431	5,85	16,64	52,14	5,77	16,43	51,48	5,68	16,15	50,60
Oléico	282,462	885,386	42,20	119,20	373,64	42,40	119,75	375,37	42,13	118,99	372,99
Linoléico	280,446	879,338	21,08	59,13	185,39	20,04	56,20	176,23	17,85	50,07	157,01
Linolênico	278,430	873,290	0,21	0,58	1,82	0,21	0,57	1,80	0,21	0,59	1,85
Araquídico	312,531	975,593	0,29	0,92	2,86	0,28	0,88	2,75	0,28	0,89	2,77
11-Eicosanoico	310,515	969,545	0,13	0,39	1,23	0,13	0,39	1,23	0,14	0,43	1,33
Soma			100,0	274,15	860,46	100,00	274,03	860,09	100,00	273,40	858,20
M			830,99 (para 1,66%AGL)			829,58 (para 1,72% AGL)			823,96 (para 1,94% AGL)		

Ácidos Graxos	M _{AG} (g/mol)	M _{TG} (g/mol)	Mistura 1PM4,5P			Mistura 1PM10P		
			Média (%)	M _{AG} (g/mol)	M _{TG} (g/mol)	Média (%)	M _{AG} (g/mol)	M _{TG} (g/mol)
Láurico	200,318	638,954	0,07	0,14	0,43	0,08	0,15	0,49
Mirístico	228,371	723,113	0,47	1,08	3,42	0,52	1,19	3,77
Palmítico	256,424	807,272	36,41	93,35	293,89	39,01	100,04	314,93
Palmitoléico	254,408	801,224	0,19	0,48	1,51	0,14	0,37	1,15
Esteárico	284,477	891,431	5,56	15,81	49,55	5,45	15,49	48,55
Oléico	282,462	885,386	41,67	117,69	368,91	41,45	117,09	367,03
Linoléico	280,446	879,338	15,02	42,12	132,06	12,69	35,58	111,55
Linolênico	278,430	873,290	0,21	0,59	1,84	0,22	0,61	1,92
Araquídico	312,531	975,593	0,30	0,94	2,93	0,32	0,99	3,08
11-Eicosanoico	310,515	969,545	0,11	0,35	1,08	0,12	0,39	1,20
Soma			100,00	272,54	855,62	100,00	271,89	853,68
M			820,30 (para 2,01%AGL)			815,46 (para 2,19% AGL)		

ANEXOS

ANEXO A. Especificação do biodiesel no Regulamento Técnico ANP N° 3/2014 conforme Resolução N° 45, de 25.8.2014 – DOU 26.8.2014 e Resolução N° 51, de 25.11.2015

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LÍMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTMD	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)(2)	-	-	-
Massa específica a 20 °C	Kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	3675 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	12937
(Redação dada pela Resolução ANP N° 51 DE 25/11/2015)					
Contaminação total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN 12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (3)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	20846 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15553 15554 15555 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,70	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Metanol e/ou etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110 °C, min. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.
- (2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.
- (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de + 50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de + 150 mg/kg para o distribuidor.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

- (9) Limites conforme ANEXO B. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19 °C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN 14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.
- (12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.
- (13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008) (Nota acrescentada pela Resolução ANP N° 51 de 25/11/2015).

ANEXO B. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio. Regulamento Técnico ANP N° 3/2014 conforme Resolução N° 45, de 25.8.2014 – DOU 26.8.2014 e Resolução N° 51, de 25.11.2015

Unidades da Federação	Limite máximo, °C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP/MG/MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF/MT/ES/RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR/SC/RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14