

Universidade do Estado do Pará
Pró-reitora de Pesquisa e Pós-Graduação
Centro de Ciências Naturais e Tecnologia
Pós-Graduação em Ciências Ambientais - Mestrado



Indri Santos Silva

**Obtenção de Ésteres Metílicos através da Esterificação
da Borra de Neutralização do Óleo de Andiroba (*Carapa
Guianenses* Abl.)**

Belém
2018

Indri Santos Silva

Obtenção de Ésteres Metílicos através da Esterificação da Borra de Neutralização do Óleo de Andiroba (*Carapa Guianenses* Abl.)

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciências Ambientais no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. Universidade do Estado do Pará.

Orientador (a): Prof. Dra. Suezilde da Conceição Amaral Ribeiro.

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

Belém
2018

Indri Santos Silva

Obtenção de Ésteres Metílicos através da Esterificação da Borra de Neutralização do Óleo de Andiroba (*Carapa Guianenses* Abl.)

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciências Ambientais no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. Universidade do Estado do Pará.

Orientadora: Prof. Dra. Suezilde da Conceição Amaral Ribeiro.

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

Data da aprovação: 28/02/2018

Banca Examinadora

_____ – Orientadora

Prof. Dra. Suezilde da Conceição Amaral Ribeiro.

Doutora em Engenharia de Alimentos

Universidade do Estado do Pará

_____ – 1º Examinador(a)

Prof. Dra. Patrícia Teresa Souza da Luz

Doutora em Química

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará

_____ – 2º Examinador(a)

Prof. Dra. Luíza Helena de Oliveira Pires

Doutora em Química

Escola de Aplicação da Universidade Federal do Pará

_____ – 3º Examinador(a)

Prof. Dr. Werner Damião Morhy Terrazas

Doutor em Alimentos e Nutrição

Universidade do Estado do Pará

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP),
Biblioteca do Centro de Ciências Naturais e Tecnologia, UEPA, Belém - PA.

S586o Silva, Indri Santos

Obtenção de ésteres metílicos através da esterificação da borra de neutralização do óleo de andiroba (*Carapa Guianenses* Abl.). / Indri Santos Silva; Orientador Suezilde da Conceição Amaral Ribeiro; Coorientador Luís Adriano Santos do Nascimento. -- Belém, 2018.
59 f.: il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade do Estado do Pará, Centro de Ciências Naturais e Tecnologia, Belém, 2018.

1. Resíduos industriais. 2. Ácidos graxos. 3. Óleos vegetais. 4. Resíduos sólidos. I. Ribeiro, Suezilde da Conceição Amaral. II. Nascimento, Luís Adriano Santos do. III. Título.

CDD 628.4

A minha mãe, por ter embarcado nesse sonho comigo, sendo fundamental para a concretização desta etapa.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, sabedoria e perseverança, sempre me fortalecendo a cada novo desafio encontrado, principalmente nos momentos de dificuldades e saudades da família.

Aos meus pais, Albertino Ferreira e Valdívnia Santos, e, em especial, a minha vovozinha Valdeci Martins, por todo carinho e dedicação que sempre tiveram comigo, principalmente pelos ensinamentos de fé, ética, moral e respeito ao próximo.

Ao meu querido John (André Rodrigues), pelo companheirismo, amor e paciência ao longo desses anos, bem como suas mensagens de incentivo e ânimo nos momentos de dificuldades.

Aos mestres/professores que me guiaram no caminho do conhecimento e à luz do saber. Em especial ao Prof. Dr. Altem Nascimento Ponte, por ter sido tão gentil, humano e acolhedor com os mestrandos, ensinando-nos mais do que dados estatísticos e sim princípios de vida.

A orientadora Prof. Dra. Suezilde da Conceição Amaral Ribeiro, por ter aceitado o convite da orientação, sempre tão solícita as minhas dúvidas. Ao co-orientador Prof. Dr. Luís Adriano Santos do Nascimento principalmente pelo auxílio, empenho, dedicação e todo carinho com este trabalho, sendo crucial para o êxito da pesquisa.

À Universidade Federal do Pará por disponibilizar equipamentos, espaço físico e condições necessárias para o êxito dos experimentos realizados no Laboratório de Catálise e Oleoquímica - LCO, Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis - LAPAC, e no Parque de Ciência e Tecnologia do Guamá - PCT.

À empresa de extração e refino de óleos vegetais Beraca Sabará Químicos e Ingredientes S.A, pela parceria e doação da matéria-prima, sendo de fundamental importância as informações cedidas pelo gerente de produção William Lima durante as visitas técnicas nas instalações do empreendimento.

Aos colegas e amigos dos laboratórios, José Paulo Lavareda, Patrick Romano, Viviane Jardim, Samantha Santos, Lorena Fernandes, Renan Vasconcelos e Vanessa Albuquerque por terem sido extremamente pacientes e atenciosos comigo, especialmente o doutorando Alex Oliveira, meu companheiro assíduo dos finais de semana e feriados no laboratório.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais - Mestrado Acadêmico da Universidade do Estado do Pará, pelos ensinamentos teóricos e práticos, por fornecer os

subsídios necessários para o aprimoramento do saber e fortalecimento do tripé: ensino, pesquisa e extensão.

As relevantes contribuições da banca examinadora composta pela Prof. Dra. Patrícia Teresa Souza da Luz, Prof. Dr. Werner Damião Morhy Terrazas; e por toda a generosidade da Prof. Dra. Luíza Helena de Oliveira Pires que proporcionou o levantamento de dúvidas e questionamentos essenciais para o aprimoramento desta pesquisa científica.

Ao Centro de Ensino Impacto de Jacundá, principalmente a equipe pedagógica composta por Thamires Sousa, Vanessa de Jesus, Maria José, ao diretor geral Werley Rodrigues e todos os alunos dos cursos técnicos de segurança do trabalho e meio ambiente, por acreditarem nesse sonho acadêmico e terem despertado em mim a vontade de alçar voos maiores.

Aos colegas e amigos da Secretaria Municipal de Meio Ambiente e Recursos Hídricos de Imperatriz, especialmente a secretária Rosa Arruda, pela compreensão e apoio quando por muitas vezes tive que está ausente das minhas funções e atribuições do cargo.

As minhas amigas e parceiras do mestrado, Auriane Gonçalves, Dione Gutierrez, Geysiane Costa e toda a família Gutierrez. Sem a presença de vocês e apoio incondicional nas alegrias e dificuldades, este tempo não teria o mesmo significado em termos de aprendizagem e crescimento espiritual.

A todas as pessoas que, direto ou indiretamente, contribuíram para que esse trabalho pudesse ser realizado. Meu muito obrigada!

“Não temas, porque eu sou contigo; não te assombres porque eu sou teu Deus; eu te fortaleço, e te ajudo, e te sustento com a destra da minha justiça” (Isaías 41:10).

RESUMO

As fontes alternativas aos combustíveis fósseis crescem no sentido de aproveitar o potencial dos óleos vegetais, resíduos industriais, agroindustriais e óleos de frituras para a obtenção de ésteres de ácidos graxos, muito empregados na produção de biodiesel e indústria cosmética. Diante deste cenário, a borra de neutralização do óleo de andiroba (*Carapa guianenses* Abl.), resultante do refino de óleos vegetais, representa uma possibilidade de propiciar matéria-prima para a produção de ésteres metílicos. A borra bruta após a etapa de acidificação, pré-tratamento com o ácido sulfúrico, resulta em um componente acidulado rico em ácidos graxos livres que podem ser esterificados com metanol. Assim, o objetivo do estudo foi obter ésteres metílicos através da esterificação dos ácidos graxos presentes na borra de neutralização do óleo de andiroba antes e após a etapa de acidificação. O perfil dos ácidos graxos foi caracterizado por cromatografia gasosa, bem como analisados o índice de acidez, índice de saponificação, índice de conversão, índice de iodo, teor de umidade, viscosidade, massa específica e teor de ésteres. Os resultados demonstram que a melhor condição reacional de esterificação para o componente acidulado foi a 90 °C por 60 min a uma razão molar componente acidulado:MeOH de 1:15, utilizando 2,5% de H₂SO₄, sendo a conversão em ésteres metílicos de 96,8%, a viscosidade do éster obtido foi de 5,8 mm²/s, massa específica 873,9 kg/m³ e teor de éster 97%. Já para a borra bruta a conversão dos ésteres metílicos na razão molar borra:MeOH de 1:15 por 60min a 90 °C e 20% de H₂SO₄ foi de 94,6%, sendo que a viscosidade apresentou valor de 8,97 mm²/s e massa específica de 888,9 kg/m³. Os resultados demonstraram o potencial do componente acidulado como matéria-prima para obtenção de ésteres metílicos dentre os parâmetros avaliados.

Palavras-chave: Aproveitamento industrial, Ésteres de ácidos graxos, Óleos vegetais. Resíduos sólidos.

ABSTRACT

Alternative sources of fossil fuels grow in the sense of exploiting the potential of vegetable oils, industrial waste, agroindustrial and frying oils to obtain esters of fatty acids, very employed in the production of biodiesel and cosmetic industry. In this scenario, the neutralization soapstock of andiroba oil (*Carapa Guianenses* Abl.), resulting from the refining of vegetable oils, represents a possibility of providing raw material for the production of methyl esters. The crude soapstock after the acidification reaction, results in a acidic component rich in free fatty acids that can be esterified with methanol. Thus, the objective of the study was to obtain methyl esters by esterifying the fatty acids present in the neutralization soapstock of andiroba oil before and after the acidification step. The fatty acid profile was characterized by gas chromatography, as well as acidity index, saponification index, conversion index, iodine index, moisture content, viscosity, specific mass and ester content. The results demonstrate that the best reaction condition of esterification for the acidic component was 90°C by 60min, molar ratio acidic component:MeOH the 1:15, 2.5% H₂SO₄, the conversion in esters of 96.8%, viscosity being 5.8 mm²/s, specific mass 873.9 kg/m³ and ester content 97%. For the crude soapstock the conversion of the esters in the soapstock: MeOH the 1:15 molar ratio, with 60 min, at 90°C and 20% H₂SO₄ was 94,6%, with a viscosity of 8.97 mm²/s and a specific mass of 888.9 kg/m³. The results demonstrated the potential of the acidulated component as raw material to obtain methyl esters among the evaluated parameters.

Keywords: Industrial use, Esters of fatty acids, Amazon oils, Solid Wastes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Árvore de andiroba (a), Sementes (b), Borra de neutralização do óleo de andiroba (c)	26
Figura 2	Fluxograma de processo do refino de óleos vegetais	27
Figura 3	Reação de acidificação (a), Separação das fases (b) e Lavagem do óleo ácido (c)	29
Figura 4	Fluxograma de esterificação da borra de neutralização do óleo de andiroba	31
Figura 5	Decantação do produto (a), Lavagem do produto (b) e Ésteres metílicos na fase final - CA(c1) e borra bruta (c2)	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição ácidos graxos presentes na andiroba	34
Tabela 2	Caracterização físico-química da borra de neutralização do óleo de andiroba	37
Tabela 3	Resultados da esterificação CA:MeOH 1:15; 2,5%mm	40
Tabela 4	Resultados da esterificação borra bruta:MeOH 1:15; 90°C	40

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	Ácido Graxo
AGL	Ácidos Graxos livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	Sociedade Americana de Química e Óleos
CA	Componente Acidulado
EEAG	Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos
IAB	Índice de Acidez das Borrás
IAE	Índice de Acidez dos Ésteres Etílicos.
IAO	Índice de Acidez do Componente Óleo
ICA	Índice de Conversão de Borra em Ácidos Graxos
ICE	Índice de Conversão dos Ácidos graxos em Ésteres Etílicos
IS	Índice de Saponificação
LAPAC	Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível
LCO	Laboratório de Catálise e Oleoquímica
ME	Massa Específica
UFPA	Universidade Federal do Pará

LISTA DE SÍMBOLOS

BF ₃	Solução de Metanol de Trifluoreto de Boro
C	Concentração
Σ	Somatório
F	Fator de correção da solução
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
KOH	Hidróxido de potássio
MMB	Massa Molar Borra
M	Massa da amostra
N	Normalidade da solução padrão
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
R\$	Real

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	16
1.2 REFERÊNCIAS DA INTRODUÇÃO	20
2. ARTIGO - ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS A PARTIR DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE ANDIROBA (<i>CARAPA GUIANENSES</i> ABL.)	23
RESUMO	24
2.1 INTRODUÇÃO	25
2.2 EXPERIMENTAL	27
2.2.1 Material.....	27
2.2.2 Caracterização físico-química da borra de neutralização do óleo de andiroba	28
2.2.3 Reação de acidificação da borra bruta.....	29
2.2.4 Processo de esterificação dos ácidos graxos	31
2.2.5 Caracterização físico-química dos ésteres metílicos	33
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
3.1 PERFIL CROMATOGRÁFICO DOS ÁCIDOS GRAXOS	34
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BORRA BRUTA E COMPONENTE ACIDULADO	36
3.3 ÍNDICE DE CONVERSÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS.....	38
3.4 PARÂMETROS DE QUALIDADE DOS ÉSTERES METÍLICOS	40
4. CONCLUSÕES	41
AGRADECIMENTOS	42
REFERÊNCIAS	42
5 CONCLUSÃO GERAL	47
ANEXO - NORMAS PUBLICAÇÃO REVISTA FUEL	48
APÊNDICE A - CROMATOGRAFIA AMOSTRA 1 TEOR DE ÉSTER	55
APÊNDICE B - CROMATOGRAFIA AMOSTRA 2 TEOR DE ÉSTER	56
APÊNDICE C - CROMATOGRAFIA AMOSTRA 3 TEOR DE ÉSTER	56
APÊNDICE D - COMPOSIÇÃO ÁCIDOS GRAXOS BORRA BRUTA	57
APÊNDICE E - COMPOSIÇÃO ÁCIDOS GRAXOS CA	58

1 INTRODUÇÃO GERAL

Os óleos vegetais *in natura* foram testados em motores a combustão pela primeira vez durante a Feira Internacional de Paris, ocorrida entre abril e novembro de 1900, quando o alemão Rudolf Christian Karl Diesel utilizou o óleo bruto de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) (DELAI et al., 2014; PINHO & SUAREZ, 2017). Em contrapartida, essa experiência propiciou muitos problemas, tais como a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores, comprometimento da durabilidade do motor, aumento nos custos de manutenção, bem como a produção de acroleína durante a combustão, substância altamente cancerígena formada pela decomposição térmica do glicerol (RAMOS et al., 2017).

Mediante estes problemas, os estudos se intensificaram e com o passar do tempo, tanto o motor quanto o combustível foram ajustados, aumentando-se a eficiência e menor custo de manutenção (UYUMAZ et al., 2014). Em virtude da crise do petróleo, os óleos vegetais foram mais intensamente utilizados como combustíveis alternativos ao diesel (PINHO & SUAREZ, 2017). Assim, adotou-se uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, conhecida atualmente como biodiesel (PILOTO-RODRIGUEZ et al., 2014).

O marco legal de consolidação dos biocombustíveis no âmbito nacional foi através da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que buscou introduzir o biodiesel produzido por oleaginosas, dentre outras rotas tecnológicas como fontes energéticas alternativas (BRASIL, 2005). Por ser biodegradável, não tóxico e praticamente livre de enxofres, o biodiesel reduz a emissão de poluentes atmosféricos em comparação com o óleo diesel (DANTAS et al., 2016; RIBEIRO, CALERA & FLUMIGNAN, 2017). Sendo um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir de transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos, de origem animal ou vegetal (BRASIL, 2014).

Dessa forma, a reação de esterificação ocorre quando os ácidos graxos reagem com um álcool, produzindo éster e água. (ARANTES & BIANCHI, 2013; REIS et al., 2015). O metanol é o álcool mais utilizado para produção dos ésteres, pois possibilita uma reação mais rápida e eficaz (COSTA, OLIVEIRA & PIRES, 2015). Cabe destacar que na esterificação de ácidos graxos não podem ser usados catalisadores básicos, pois estes reagem com os ácidos graxos livres para formar sabão, o que dificulta o processo de separação dos ésteres e diminui o rendimento (MENEGHETTI, MENEGHETTI & BRITO, 2013).

Nesse sentido, no processo de esterificação utiliza-se catalisadores homogêneos ácidos, como por exemplo: o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os catalisadores homogêneos são

aqueles que se encontram no mesmo estado físico dos reagentes e produtos da reação (PAIVA et al., 2015), bem como proporcionam reações mais rápidas e geram melhores rendimentos na obtenção dos ésteres (OLIVEIRA et al., 2010; BENESSERE et al., 2016).

Vale destacar que a obtenção de ésteres metílicos a partir de óleos semi-refinados ou refinados, torna o preço final muito alto e impede a competição justa com os combustíveis derivados do petróleo (ÖZTÜRK, 2015). Por isso é imprescindível o uso de rejeitos, como fonte de matéria-prima para produzir biocombustíveis, tais como gordura de animais e a borra de neutralização proveniente do processo de refino dos óleos vegetais na indústria oleoquímica (DIAS et al., 2014; NAZARENO, VIEIRA & OLIVEIRA, 2015).

Com relação as borras de neutralização, tratam-se de subprodutos ricos em ácidos graxos livres, por isso, muito empregadas como fonte de ácidos graxos de menor custo para a produção de biodiesel, fabricação de sabão em pó e ração animal (KITAKAWA et al., 2015; PONTIM et al., 2016). A reação de acidificação da borra de neutralização é necessária para conversão dos sabões em ácidos graxos livres (SU & WEI, 2014) e para posteriormente realizar o processo de esterificação na obtenção de ésteres metílicos (KESKIN et al., 2008; REIS et al., 2015).

O tratamento com um ácido inorgânico, normalmente o sulfúrico propicia a neutralização da base hidróxido de sódio (NaOH) presente na borra (FRÉ; RECH & MARCILIO, 2013). Esse processo é realizado de 2 a 4 h sob aquecimento de 80 - 130 °C (WOERFEL, 1983). Fré (2009), ao trabalhar com borra de neutralização de óleo de soja (*Glycine max* L.), diminuiu significativamente o tempo de reação, realizando o processo de acidificação em 50 min, sob aquecimento de 78 °C.

Diante do exposto, argumenta-se a necessidade de ampliar as pesquisas referente ao aproveitamento dos rejeitos da indústria oleoquímica para a produção de ésteres. No presente estudo, utilizou-se a borra de neutralização do óleo de andiroba (*Carapa Guianenses* Abl.) para a obtenção de ésteres metílicos via catálise homogênea ácida.

Convém salientar que a andiroba é uma oleaginosa recorrente em toda a Região Amazônica, tanto nas florestas de terra firme quanto nas florestas temporariamente alagadas - várzeas e igapós (NOVELLO et al., 2015). Conforme Pesce (2009), a semente de andiroba inteira seca contém 43% de óleo e na massa sem casca 56%. O óleo extraído das sementes tem potencial de utilização na preparação de shampoos, sabão, repelente de insetos, antissépticos, anti-inflamatório e combustível para motores no interior do Amazonas (SANTOS et al., 2014; FREITAS et al., 2018).

Conforme documento técnico da empresa Beraca (2018), a quantidade de borra de neutralização gerada no processo produtivo varia de acordo com o índice de acidez do óleo recebido como matéria-prima. Por exemplo, ao receber 760 litros de óleo de andiroba com acidez de 15 mgKOH/g, o produto é neutralizado para obter acidez final de 1,5 mgKOH/g, resultando em 400 litros de produto refinado. Logo, o rendimento de refino para este caso foi de 52%, ou seja, gerou-se 48% de borra. Vale destacar que o índice de acidez final também varia mediante a exigência e necessidades do cliente. Quanto aos custos para a destinação ambientalmente adequada da borra, a empresa tem o ônus de 1,0 real (R\$) por quilograma do rejeito.

Desse modo, tomando-se por base o exemplo supracitado, destaca-se que a quantidade de borra de neutralização do óleo de andiroba gerada na etapa de refino, representa um valor acima de 40% do produto final. Portanto, o aproveitamento desse material para a obtenção de ésteres metílicos consiste em uma alternativa viável de destinação adequada do rejeito.

Assim, para a obtenção dos ésteres metílicos no presente estudo, as esterificações ocorreram de formas diferenciadas, inicialmente realizou-se a reação de acidificação para obtenção do componente acidulado - CA (rico em ácidos graxos concentrados), posteriormente, testou-se a esterificação com o catalisador H_2SO_4 a 2,5%, razão molar CA:Álcool 1:15, temperaturas de 50 a 90 °C, nos tempos reacionais de 15 a 60min. Já para a borra sem a prévia etapa de acidificação, ou seja, a borra bruta, as condições foram: catalisador H_2SO_4 a 7%, 11%, 15% e 20%, com a melhor condição reacional de tempo e temperatura encontrada nos testes com o componente acidulado.

Os testes com a borra antes e após a etapa de acidificação, são fundamentais para demonstrar qual material forneceria o melhor desempenho na formação dos ésteres. Assim, este estudo visa determinar a composição química dos ácidos graxos presentes na borra de neutralização do óleo de andiroba antes e após a reação de acidificação, bem como apresentar o índice de acidez da borra, índice de acidez do componente acidulado, taxa de conversão da borra em ácidos graxos, índice de saponificação, teor de umidade, índice de iodo, índice de conversão dos ésteres, viscosidade, massa específica e teor de ésteres (LÔBO, CRUZ & FERREIRA, 2009; ŠKRBIĆ, CVEJANOV & MLADENOVIC, 2015).

Composição da Dissertação

Esta dissertação está estruturada em introdução geral e um capítulo:

Capítulo I

Artigo - Esterificação de ácidos graxos para a obtenção de ésteres metílicos a partir de borra de neutralização do óleo de andiroba (*Carapa guianenses* Abl.)

Artigo - Submissão na Revista Fuel

Área de Avaliação: Interdisciplinar - Qualis AI

1.2 REFERÊNCIAS DA INTRODUÇÃO

ARANTES, A. C. C.; BIANCHI, M. L. Heteropoliácidos: Utilização na Produção de Biodiesel e Bioetanol e Reaproveitamento de Glicerol. **Rev. Virtual Quim.**, 5 (5), 959-972, 2013.

BENESSERE, V et al. A novel and robust homogeneous supported catalyst for biodiesel production. **Fuel** 171: 1-4, 2016.

BERACA, S. **Fluxograma de processo de extração e refino de óleos vegetais**. Documento Técnico: Beraca Sabará; 2018.

BRASIL, Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. **Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005**, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Brasília, DF, 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/11097.htm/>. Acesso em: 09 mar. 2017.

BRASIL, Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. **Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014**, que dispõe sobre a adição do biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final. Brasília, DF, 2014. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2014/lei/13033.htm/>. Acesso em: 10 mar. 2017.

COSTA, L.V; OLIVEIRA, E.C.A.M; PIRES, N.R.O. Biodiesel: mamona e dendê como culturas energéticas. **Revista Eletrônica de Energia**. v.5, n.2, p. 90-99, 2015.

DANTAS, J. et al. Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metálica e etílica para biodiesel. **Revista Matéria**, v. 21, n.4, p. 1080-093, 2016.

DELAY, J.M et al. Biodiesel: uma análise da produção no Brasil. **Acta Iguazu**, Cascavel, v.3, n.1, p. 109-123, 2014.

DIAS, F.P et al. Quantificação dos Parâmetros Físicoquímicos dos Efluentes Oriundos da Purificação do Biodiesel de Óleo Vegetal e Gordura Animal. **REVISTA AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales**: Investigación, desarrollo y práctica, v.7, n.1, p.45-57, 2014.

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

FRÉ, N.C; RECH R; MARCÍLIO, N.R. Otimização do processo de obtenção de ácidos graxos a partir da borra do refinamento do óleo de soja, subproduto das indústrias de refino de óleo e biodiesel. **Revista Liberato** 22:113-238, 2013.

FREITAS, J.L et al. Composição florística arbórea em reserva extrativista no Amapá. **Rev. Agro. Amb.**, v.11, n.1, p. 277-300, 2018.

KESKIN, A et al. Using of cotton oil soapstock biodiesel-diesel fuel blends as an alternative diesel fuel. **Renewable Energy**, 33: 553-557, 2008.

KITAKAWA, N.S et al. Production of high quality biodiesel from waste acid oil obtained during edible oil refining using ion-exchange resin catalysts. **Fuel** 139:11-17, 2015.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C; CRUZ, R.S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MENDONÇA, A.P; FERRAZ, I.D.K. Óleo de andiroba: processo tradicional da extração, uso e aspectos sociais no estado do Amazonas, Brasil. **Acta Amazonica** 37(3):353 – 364, 2007.

MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; BRITO, Y.C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Rev. Virtual Química**, v.5, n.1, 63-73, 2013.

NAZARENO, J.C; VIEIRA, G.E.G; OLIVEIRA, G.G. Aproveitamento do dendê para produção de Biodiesel na região Amazônica Brasileira. **Bioenergia em revista: diálogos**, v. 5, n. 2, p.08-17, 2015.

NOVELLO, Z et al. Extraction, chemical characterization and antioxidant activity of andiroba seeds oil obtained from pressurized n-butane. **Industrial Crops and Products** 76: 697-701, 2015.

OLIVEIRA, C.F et al. Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zircônia. **Applied Catalysis A: General**, 372: 153-161, 2010.

ÖZTÜRK, E. Performance, emissions, combustion and injection characteristics of a diesel engine fuelled with canola oil–hazelnut soapstock biodiesel mixture. **Fuel Processing Technology** 129: 183-191, 2015.

PAIVA, E.J.M et al. Esterification of fatty acids with ethanol over layered zinc laurate and zinc stearate - Kinetic modeling. **Fuel** 153:445-454, 2015.

PESCE, C. **Oleaginosas da Amazônia**. 2 ed., rev. e atual. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, Núcleo de Estudos Agrários e Desenvolvimento Rural, 2009.

PILOTO-RODRÍGUEZ, R, et al. Conversion of by-products from the vegetable oil industry into biodiesel and its use in internal combustion engines: a Review. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** 31:287-301, 2014.

PONTIN, Y.K.F et al. Comparação de métodos de extração de ácidos graxos da borra obtida na neutralização do óleo de milho visando reaproveitamento. **Scientia Cum Industria**, v.4, n.2, 92-97, 2016.

RAMOS, L.P et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Rev. Virtual Quim.**, v.9, n.1, p.317-369, 2017.

REIS, M.C et al. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. **Quim. Nova**, vol. 38, n. 10, 1307-1312, 2015.

RIBEIRO, M.D; CALERA, G.C, FLUMIGNAN, D.L. Determinação e quantificação do teor de ésteres em biodiesel provenientes de matérias-primas de baixa qualidade por cromatografia gasosa. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.6, n.1, p.29-38, 2017.

SANTOS, M.N et al. Saberes tradicionais em uma unidade de conservação localizada em ambiente periurbano de várzea: etnobiologia da andirobeira (*Carapa guianensis* Aublet). **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Humanas**, v. 9, n. 1, p. 93-108, 2014.

ŠKRBIĆ, B; CVEJANOV, J; MLADENVIĆ, N.D. Chemometric Characterization of Vegetable Oils Based on the Fatty Acid Profiles for Selection of Potential Feedstocks for Biodiesel Production. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**. v. 9, 358-371, 2015.

SU, E; WEI, D. Improvement in biodiesel production from soapstock oil by one-stage lipase catalyzed methanolysis. **Energy Conversion and Management** 88: 60-65, 2014.

UYUMAZ, A et al. Experimental examination of the effects of military aviation fuel JP-8 and biodiesel fuel blends on the engine performance, exhaust emissions and combustion in a direct injection engine. **Fuel Processing Technology**, 128: 158–165, 2014.

WOERFL, J.B. Alternatives for processing of soapstock. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, 60: 310-313, 1983.

2. ARTIGO - ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS A PARTIR DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE ANDIROBA (*CARAPA GUIANENSES* ABL.)¹

ESTERIFICATION OF FATTY ACIDS TO OBTAIN METHYL ESTERS FROM NEUTRALIZATION SOAPSTOCK OF OIL ANDIROBA (*CARAPA GUIANENSES* ABL.)

Indri Santos Silva², Luís Adriano Santos do Nascimento³, Suezilde da Conceição Amaral Ribeiro⁴,

¹ Este artigo foi submetido a revista Fuel. Desta forma, o manuscrito está de acordo com as normas de publicação da referida revista.

² Mestranda em Ciências Ambientais, Universidade do Estado do Pará, e-mail: eng.indry@hotmail.com.

³ Doutor em Físico-Química, Universidade Federal do Pará, e-mail: adrlui1@yahoo.com.br

⁴ Doutora em Engenharia de Alimentos, Universidade do Estado do Pará, e-mail: susyar@yahoo.com.br

Esterificação de ácidos graxos para a obtenção de ésteres metílicos a partir da borra de neutralização do óleo de andiroba (*Carapa guianenses* Abl.)

Indri Santos Silva^{a5}, Luís Adriano Santos do Nascimento^a, Suezilde da Conceição Amaral Ribeiro^b,

^aLaboratório de Catálise e Oleoquímica, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, Guamá, CEP 66075-110, Belém, Pará, Brasil.

^bLaboratório de Tecnologia de Alimentos, Universidade do Estado do Pará, Tv. Eneas Pinheiro, CEP 66095-100, Marco, Belém, Pará, Brasil.

RESUMO

A borra de neutralização do óleo de andiroba (*Carapa guianenses* Abl.) consiste em subproduto do processo de refino de óleos vegetais, sendo um material rico em ácidos graxos livres e possibilita uma alternativa viável para produção de ésteres metílicos. A borra utilizada neste experimento foi submetida a reação de acidificação com ácido sulfúrico para concentração dos ácidos graxos livres e formação do componente acidulado. As esterificações ocorreram de formas diferenciadas, sendo testados a borra bruta, sem a etapa de acidificação e o componente acidulado resultante desta etapa. Para a esterificação com o componente acidulado as condições reacionais foram: catalisador ácido a 2,5%, razão molar componente acidulado: MeOH 1:15, temperaturas de 50 a 90 °C, nos tempos de 15 a 60 min. Já para a borra bruta, adotou-se o catalisador ácido a 7%, 11%, 15% e 20%, na melhor condição reacional encontrada nos testes com o componente acidulado. Dentre os parâmetros avaliados constam os índices de acidez, índice de saponificação, índice de conversão, índice de iodo, teor de umidade, teor de éster, viscosidade e massa específica. Os ésteres metílicos obtidos a partir do componente acidulado detiveram melhor desempenho, sendo o índice de conversão superior a 90%, viscosidade 5,8 mm²/s, massa específica 873,9 kg/m³, teor de éster 97%, enquanto que a borra bruta teve viscosidade 8,97 mm²/s e massa específica de 888,9 kg/m³.

Palavras-chave: Biocombustível. Catálise ácida. Óleos vegetais. Subproduto.

⁵ Corresponding author. Tel.: +55 94 981453189.
E-mail address: eng.indry@hotmail.com (Indri Santos Silva).

2.1 INTRODUÇÃO

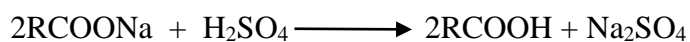
O termo Andiroba (*Carapa guianenses* Abl.) provém do nome indígena *nhandi* - óleo e *rob* - amargo [1]. É uma oleaginosa pertencente à família das *Meliaceae*, sendo que a árvore pode atingir até 40m de altura, com fuste cilíndrico e reto de 20-30m [2,3]. A árvore ocorre no sul da América Central, Colômbia, Venezuela, Suriname, Guiana Francesa, Brasil, Peru, Paraguai e nas ilhas do Caribe [4,5]. No Brasil, a espécie pode ser observada em toda bacia Amazônica, especialmente nas florestas de terra firme, onde as sementes caem próximas a árvore-matriz e nas temporariamente alagadas, no qual as sementes flutuam pelos corpos d'água [6,7].

A árvore de andiroba possui madeira de ótima qualidade e o óleo tem relevante uso medicinal, tais como antisséptico, anti-inflamatório, purgativo, antirreumático e cicatrizante [8,9]. O óleo tem cor amarelo-clara, é líquido, transparente, e de natureza mista composto de oleína, palmitina e diversas outras glicerinas, sendo o ponto de fusão médio igual a 28 °C [5,7]. A extração do óleo pode ocorrer de forma artesanal ou industrial, através de prensagem mecânica, ou uso de solventes [10].

Dentre as diversas etapas do processo de refino dos óleos vegetais destacam-se: a degomagem (hidratação), neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e desodorização [11,12]. Assim, tais etapas geram subprodutos, ou seja, resíduos industriais. Por exemplo, a goma proveniente da demogagem, as borras resultantes da neutralização e o condensado oriundo da desodorização [13].

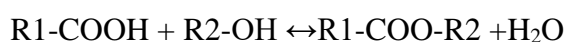
Na etapa de neutralização ocorre a adição de solução aquosa de álcalis, tais como o hidróxido de sódio (NaOH), ou as vezes carbonato de sódio (Na₂CO₃) para eliminar do óleo de andiroba os ácidos graxos livres e outros componentes caracterizados como “impurezas” (proteínas, ácidos oxidados e produtos de decomposição de glicerídeos [14]. Contudo, a

matéria graxa pode ser recuperada por reação de acidificação [15-17], através do tratamento com ácido sulfúrico (H₂SO₄), Esquema 1.



Esquema 1. Reação de acidificação. Fonte [18]

Os ácidos graxos livres são transformados em ésteres por processos de esterificação e/ou transesterificação na presença de um catalisador [19-21]. Na esterificação ocorre a reação de ácidos graxos com álcool, produzindo éster e água [22,23].



Esquema 2. Reação de esterificação. Fonte [24]

O processo de esterificação é mais indicado para matérias-primas com alto índice de acidez [25,26], sendo o metanol mais adotado devido as características de maior economia de reagente, rapidez e conversão [27-29]. Os catalisadores básicos não são apropriados para o processo de esterificação, pois, a formação de sabão dificulta o processo de separação dos ésteres e diminui o rendimento, ou seja, os catalisadores homogêneos ácidos são mais indicados [30,31].

Logo, a borra de neutralização do óleo de andiroba pode ser aproveitada como fonte de ácidos graxos livres para serem empregados na etapa de esterificação. Na obtenção dos ésteres metílicos pode-se utilizar o componente acidulado (CA) resultante da etapa de acidificação, ou a própria borra bruta [32,33].

Nessa perspectiva, este estudo tem o objetivo de analisar o potencial de utilização da borra de neutralização do óleo de andiroba para a obtenção de ésteres metílicos via catálise homogênea ácida. Assim, para a obtenção de ésteres de qualidade é fundamental seguir parâmetros de normatização, tais como índice de acidez, índice de conversão, índice de saponificação, teor de umidade, índice de iodo, viscosidade, massa específica e teor de ésteres [34,35].

2.2 EXPERIMENTAL

2.2.1 Material

A borra de neutralização do óleo de andiroba (Fig.1) foi cedida pela empresa de extração e refino de óleos vegetais Beraca Sabará Químicos e Ingredientes S.A, situada em Ananindeua, Pará.

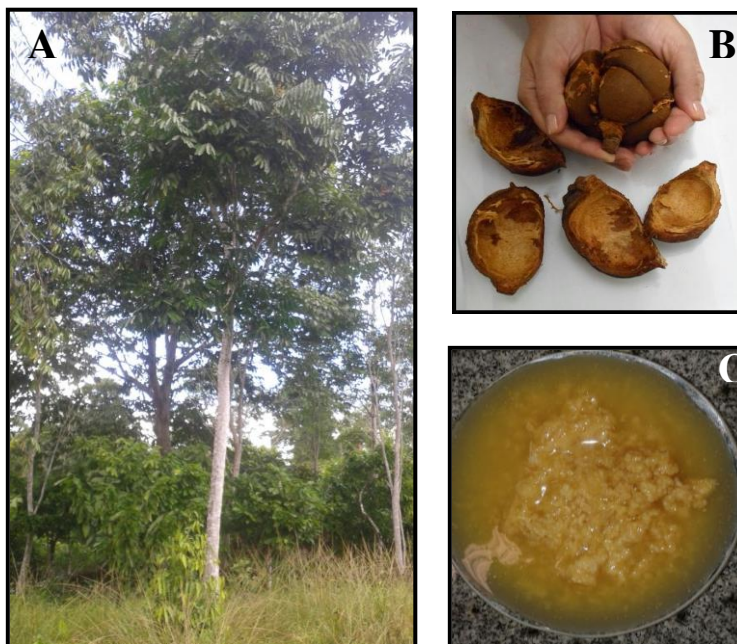


Fig 1. Árvore de andiroba (a), Sementes (b), Borra de neutralização do óleo de andiroba (c). **Fonte.** [Autores]

O processo de refino de óleos vegetais da empresa engloba as etapas de ajustamento da acidez (neutralização), lavagem, centrifugação, filtração, secagem, descoloração, desodorização, filtração, controle de qualidade, embalagem sob gás Nitrogênio (N₂), armazenamento e expedição, Fig. 2.

Com relação aos reagentes, vidrarias e demais equipamentos utilizou-se os materiais do Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO), Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível - LAPAC e Parque da Ciência e Tecnologia do Guamá, ambos na Universidade Federal do Pará (UFPA). Para garantir a maior precisão dos resultados, estes foram analisados em triplicata.

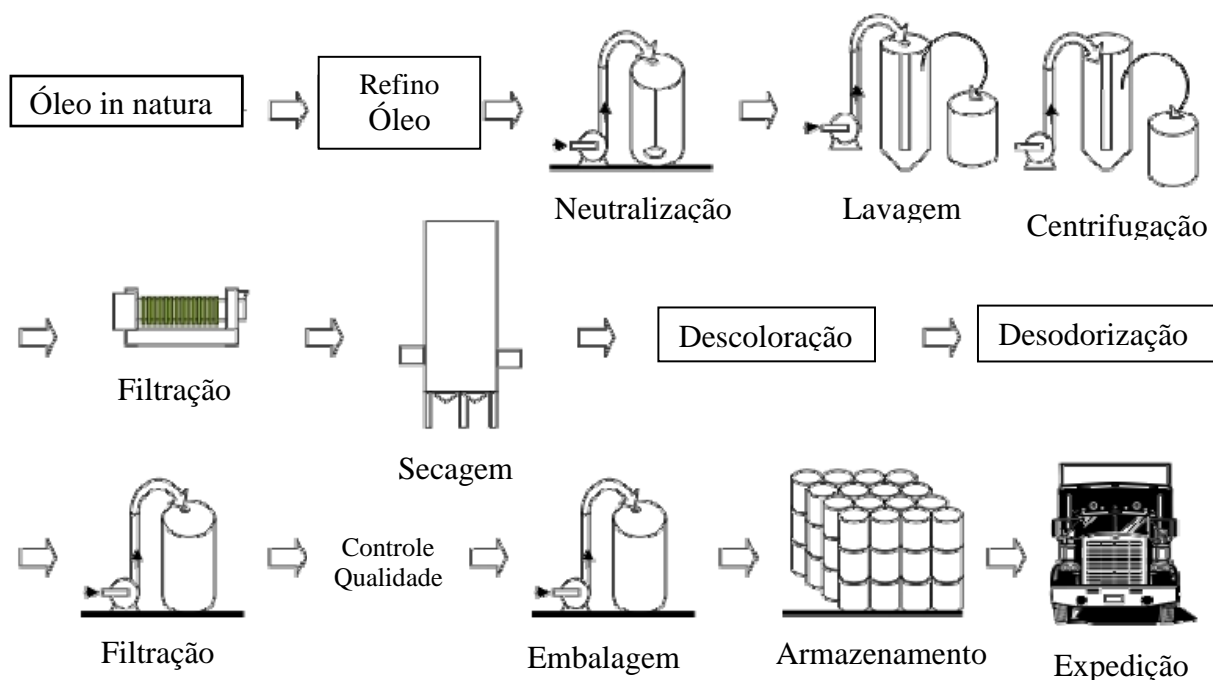


Fig 2. Fluxograma de processo do refino de óleos vegetais. **Fonte.** [36]

2.2.2 Caracterização físico-química da borra de neutralização do óleo de andiroba

Na preparação de metil ésteres de ácidos graxos presentes na borra de neutralização do óleo de andiroba adotou-se o método AOCS Ce2-66 da American Oil Chemists Society [37]. A reação ocorreu no período de 60 minutos com o uso do catalisador BF_3 (Solução de Metanol de Trifluoreto de Boro). Para a análise da solução obtida recorreu-se a verificação do perfil cromatográfico antes e após a reação de acidificação da borra.

As amostras foram encaminhadas para o cromatógrafo CP-3800 Varian, injetor Split/splitless, injeção automática, gás de arraste Hélio, velocidade linear 45cm/s, temperatura de 250 °C, volume de injeção 1 μL , coluna RTX - wax (30mm x 0,25mm x 0,25 μm polietilenoglicol).

De posse do perfil cromatográfico, calculou-se o índice de iodo, com base no método de referência adotado pela AOCS Cd 1c-85/2009 [38]. Para a determinação do teor de umidade e materiais voláteis adotou-se o método da AOCS Ca 2c-25, no qual foram pesados 5g da borra de refino e componente acidulado no cadinho, e encaminhado para a estufa a

130°C no período de 30 min, com 03 repetições [39]. O valor corresponde ao teor de umidade foi em decorrência da divisão entre a massa perdida por evaporação e a massa inicial multiplicadas por cem.

Na determinação do índice de acidez da borra (IAB) adotou-se o método AOCS Cd3d-63 da American Oil Chemists Society [40], caracterizado pelo número de miligramas de Hidróxido de Potássio (KOH) necessários para neutralizar os ácidos graxos em um grama de amostra. Assim, utilizou-se 0,5 g de borra diluída em 50 ml de etanol com 3 gotas do indicador fenolftaleína a 1%. Posteriormente, titulou-se a amostra com uma solução alcoólica de KOH a 0,1M até que ocorresse mudança de coloração. O volume gasto da solução de KOH para titular a amostra foi essencial para calcular o IAB, de acordo com a Eq 1:

$$IAB = \frac{(A - B) \times N \times F \times 56,1}{m} \quad [Eq 1]$$

Onde:

A = volume gasto da solução padronizada para titular a amostra (mL)

B = volume gasto da solução padrão para titular o branco (mL)

N = Normalidade da solução padrão

F = Fator de correção da solução

56,1 = Massa molar do KOH (g/mol)

m = massa da amostra (g)

2.2.3 Reação de acidificação da borra bruta

No processo de acidificação adotou-se um sistema de refluxo composto por balão de duas bocas, chapa de aquecimento com agitador, condensador, termômetro e banho de óleo, Fig 3a. As condições reacionais ocorreram numa temperatura de 78 °C, no período de 50 minutos e razão molar borra:H₂SO₄ igual a 0,84 [41].

A partir das concentrações dos ácidos graxos presentes no perfil de composição da borra bruta realizou-se o cálculo da massa molar da borra (MMB), conforme a Eq 2, mediante o somatório $[\Sigma]$ do produto da concentração $[C]$ de cada ácido versus a massa molar correspondente (MM), dividido por cem.

$$MMB = \frac{\Sigma(Cx MM)}{100} \quad [Eq 2]$$

O cálculo de MMB foi fundamental para determinar a quantidade de ácido sulfúrico a ser utilizado na reação de acidificação, no caso, aproximadamente 8,6 mL do catalisador ácido para 50 g de borra. O produto obtido na reação de acidificação foi decantado por 24 h, posteriormente adicionou-se 100 mL de água destilada fervente e decantou-se por mais 24 h.

Ao final da decantação foi observado a separação das fases: o componente acidulado na parte superior, a água ácida na fase intermediária e os materiais residuais da borra oleosa [42], (Fig 3b). As lavagens foram necessárias para remoção do H_2SO_4 em excesso e de impurezas solúveis que poderiam conter na amostra. (Fig 3c).

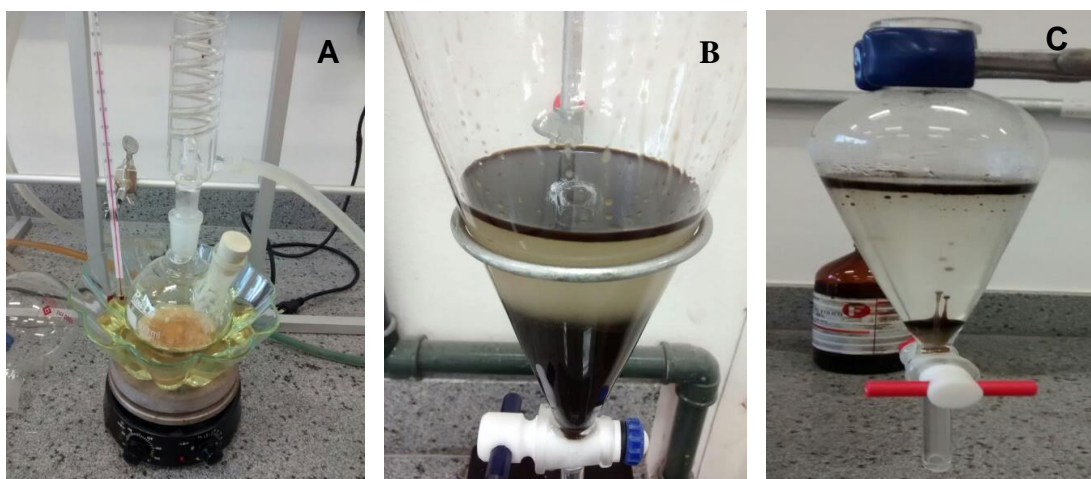


Fig 3. Reação de acidificação (a), Separação das fases (b) e Lavagem do componente acidulado (c).
Fonte. [Autores]

Após a etapa de acidificação, parte do CA resultante foi utilizado para determinação do índice de saponificação (IS), conforme o método AOCS Cd 3-25 da American Oil Chemists' Society [43]. O IS trata-se da quantidade de KOH em miligramas necessários para

neutralizar os ácidos graxos e saponificar os ésteres presentes em um grama de amostra de óleo. O CA também foi utilizado para determinar o teor de umidade e índice de iodo.

Para a caracterização do índice de acidez do componente acidulado (IAO) foi adotada a mesma metodologia empregada na determinação do índice de acidez da borra bruta. Assim, realizou-se o cálculo do índice de conversão de borra bruta em ácidos graxos (IC), Eq 3:

$$IC\% = \frac{IAC - IAB}{IAC} \times 100 \quad [Eq\ 3]$$

Onde:

IAC= índice de acidez do componente acidulado.

IAB = índice de acidez da borra bruta.

2.2.4 Processo de esterificação dos ácidos graxos

As esterificações foram realizadas no sistema multi reactor da série 5000, *Parr Instrument Company*, com o reagente álcool metílico - MeOH (98,9%) de pureza, velocidade de agitação de 1000 rpm, com 15 g de amostra e razão molar Amostra: MeOH 1:15. Após a reação de acidificação, o componente acidulado foi submetido ao processo de esterificação, também foram realizados testes com a borra bruta sem a etapa supracitada, ou seja, somente a borra de neutralização do óleo de andiroba, álcool e o catalisador homogêneo ácido (Fig 4).

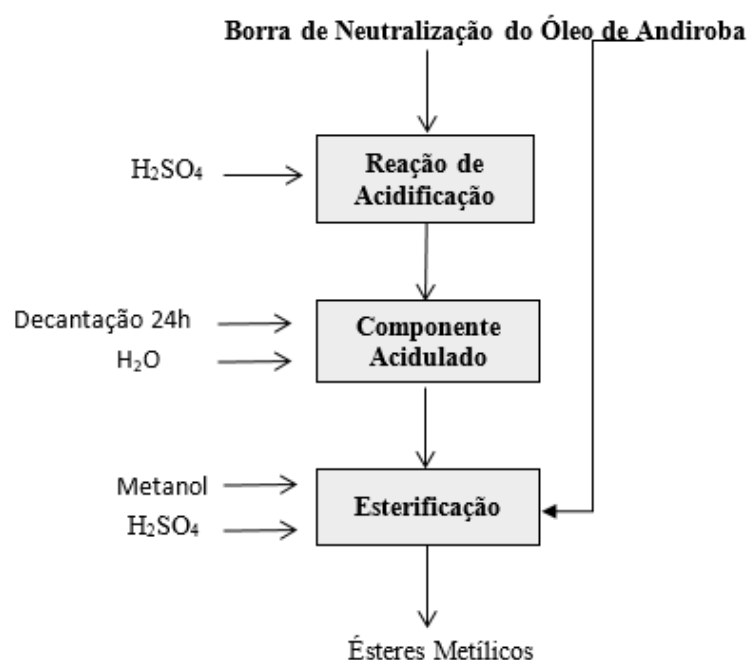


Fig 4. Fluxograma de esterificação da borra de neutralização do óleo de andiroba. **Fonte.** [Autores]

Para a esterificação com o componente acidulado, adotou-se o catalisador ácido sulfúrico 2.5%, nos tempos reacionais de 15 a 60 min, com temperatura de 50 a 90 °C. Paralelamente, analisou-se o efeito do tempo de reação no rendimento da esterificação sem a presença do catalisador.

Já para a borra bruta, o material foi testado otimizando o processo de obtenção dos ésteres metílicos, ou seja, sem a prévia etapa de acidificação dos ácidos graxos livres. Assim, utilizou-se catalisador ácido sulfúrico a 7%, 11%, 15% e 20%, com a melhor condição de temperatura e tempo reacional obtida na esterificação do CA. Os produtos das reações de esterificação foram decantados por 24 h, juntamente com 100 mL de água destilada a 100 °C (Fig 5a).

Logo, foram realizadas mais duas lavagens com água fervente a fim de reduzir ao máximo a quantidade de álcool e catalisador no produto final. O tempo entre as lavagens era o suficiente para que ocorresse nítida separação entre as fases (Fig 5b). Os ésteres metílicos

foram aquecidos a aproximadamente 110 °C para haver a evaporação de qualquer resquício de água e álcool e filtrado à vácuo para eliminação de possíveis impurezas em suspensão, Fig 5c.

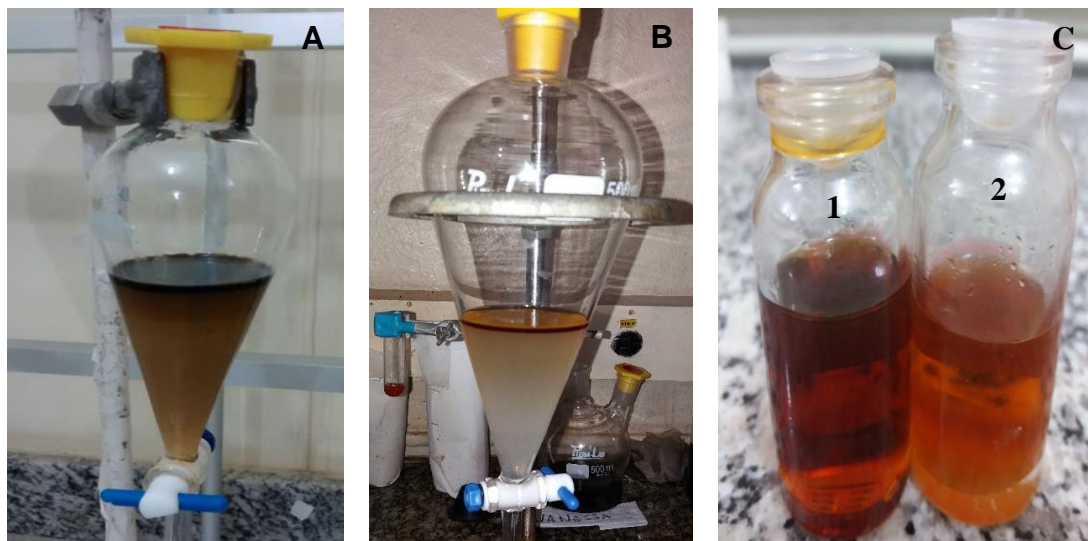


Fig 5. Decantação do produto (a), Lavagem do produto (b) e Ésteres metílicos na fase final - CA(c1) e borra bruta (c2). **Fonte.** [Autores]

De posse dos índices de acidez do componente acidulado e dos ésteres metílicos, calculou-se a taxa de conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos (ICE), utilizando a mesma fórmula de IC, nos tempos reacionais supracitados.

2.2.5 Caracterização físico-química dos ésteres metílicos

A viscosidade dos ésteres metílicos determinou-se pelo método ABNT NBR 10441/2014 [44], sendo utilizado o aparelho viscosímetro *Schott* CT 52, com capilares de vidro tipo cannon-fenske e banho termostato a temperatura de 40°C. O equipamento faz a medição do tempo de escoamento do éster, fluindo sob gravidade.

A Massa Específica - ME foi obtida pela técnica de picnometria, método AOCS 10c-95/2009 [45], sendo este a diferença entre o peso do picnômetro cheio e vazio dividida pelo volume de 5 ml. Para evitar erros de medição, encheu-se o picnômetro com ésteres metílicos até que houvesse o transbordamento de uma gota pelo capilar. O excesso extravasado de ésteres foi limpo com papel absorvente antes da pesagem.

Para quantificar o teor de ésteres metílicos com cadeia entre C14 e C24 adotou-se a norma ABNT NBR 15764 [46]. A determinação desse parâmetro ocorreu através do cromatógrafo a gás com auto injetor CP 3800 Varian equipado com FID (detector de ionização de chama), coluna capilar CP WAX 52 CB com 30m de comprimento, 0,32mm de diâmetro interno e 0.25 μ m de filme.

O gás Hélio foi utilizado como fase móvel na razão de 1,0 mL/min. A massa do éster foi obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico do heptadecanoato de metila, utilizado como referência.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PERFIL CROMATOGRÁFICO DOS ÁCIDOS GRAXOS

O perfil cromatográfico dos ácidos graxos presentes na borra de neutralização do óleo de andiroba (borra bruta) e do componente acidulado - CA (Tabela 1) demonstraram que os ácidos graxos insaturados se apresentaram em maior quantidade > 50%, sendo a concentração de ácido oleico 43,25 e 45,98%, ácido palmítico 25,94 e 28,54%, ácido esteárico 9,32 e 10,81%, ácido linoleico 8,03 e 8,94%.

Os resultados obtidos na cromatografia assemelham-se as pesquisas com óleo de andiroba [47,48], nos quais as concentrações (respectivamente) para os ácidos supracitados foram: ácido oleico 47%, ácido palmítico 25,3%, ácido esteárico 10,5% e ácido linoleico 10,7%.

Tabela 1. Composição dos ácidos graxos presentes na andiroba.

Ácido Graxo - AG	Borra Bruta	CA	Óleo [47]	Óleo [48]
C4:0 Butírico	0,05	0,0	0,0	0,0
C5:0 Valérico	0,08	0,0	0,0	0,0
C6:0 Capróico	0,13	0,0	0,0	0,0
C8:0 Caprílico	0,4	0,0	0,0	0,0
C12:0 Láurico	1,14	1,19	0,1	0,0
C14:0 Mirístico	0,95	1,12	0,1	0,5
C16:0 Palmítico	25,94	28,54	29,0	25,3
C16:1 Palmitoleico	0,55	0,67	0,0	0,0
C 17:0 Margárico	2,51	0,12	0,0	0,0
C18:0 Esteárico	9,32	10,81	10,0	10,5
C18:1 Oleico	43,25	45,98	47,0	57,8
C18:2 Linoleico	8,03	8,94	10,7	5,9
C18:3 Linolênico	1,34	0,17	0,0	0,0
C19:0 Nonadecílico	0,23	0,0	0,0	0,0
C20:0 Araquídico	0,15	1,68	0,0	0,0
Heneicosanóico	0,02	0,0	0,0	0,0
C22:0 Behênico	0,4	0,42	0,0	0,0
C22:1 Erucato	0,46	0,0	0,0	0,0
Tricosanóico	0,24	0,0	0,0	0,0
C24:0 Lignocérico	0,75	0,3	0,0	0,0
Não identificado	3,97	0,0	3,1	0,0
AG Saturados	42,32	44,18	39,2	36,3
AG Insaturados	54,22	55,76	57,7	63,7

Fonte. [Autores]

*CA - Componente Acidulado

Os ésteres produzidos a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos saturados tendem a apresentar problemas de solidificação, onde quedas bruscas de temperatura podem aumentar sua viscosidade e eventualmente causar o entupimento dos filtros de óleo e do sistema de injeção de motores [25]. Por isso, matérias-primas constituídas por ácidos insaturados são mais indicadas para a produção de ésteres metílicos [49], como é o caso da borra de neutralização do óleo de andiroba.

A concentração dos ácidos graxos presentes na borra bruta (96,54%) não foi de 100%, este pode estar relacionado com o fato deste material conter água, sais de sódio, triglicerídeos, fosfolipídios, material insaponificável e produtos da degradação [32,50]. Os percentuais de ácidos graxos após a reação de acidificação constituíram 99,94%, visto que o componente acidulado obtido estava de modo mais concentrado, com menor incidência de impurezas e materiais não identificados.

Mediante a composição dos ácidos graxos, antes e após a reação de acidificação, foi observado que não houve grandes diferenças entre o perfil cromatográfico da borra bruta e o componente acidulado. Entretanto, o valor de massa molar para CA (273,80 g/mol) foi superior ao da borra bruta (259,54 g/mol), devido a concentração dos ácidos graxos livres na reação de acidificação.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BORRA BRUTA E COMPONENTE ACIDULADO

O índice de conversão de borra em ácidos graxos livres foi de 90,3%. Em estudos com borra de neutralização do óleo de soja (*Glycine max* L.) a conversão foi da ordem de 96,2% e 94%, respectivamente [42,51]. A diferença entre as conversões pode ser em decorrência da borra de neutralização do óleo de soja ser mais reativa [52]. Na tabela 2, são apresentados os resultados obtidos na caracterização físico-química da borra.

Tabela 2. Caracterização físico-química da borra de neutralização do óleo de andiroba

Parâmetros	Resultados
IAB (mgKOH/g)	10,6
IAC (mgKOH/g)	109,7
IS (mgKOH/g)	185,7
IC (%)	90,3
Índice iodo borra (%)	56,0
Índice iodo CA (%)	58,6
Umidade borra (%)	31,8
Umidade CA (%)	6,3

Fonte. [Autores]

Logo, quanto maior for o IAC em detrimento ao IAB, melhor terá sido o processo de conversão dos ácidos graxos livres presente no componente acidulado, fator este que comprova a eficiência do processo de acidificação da borra de neutralização do óleo de andiroba. Assim, o índice de acidez do componente acidulado foi cerca de 10 vezes superior ao índice de acidez da borra bruta.

O índice de iodo indica o grau de insaturação do óleo [34], em estudos com óleo de andiroba os pesquisadores obtiveram valores entre 62-69 gI₂/100g [5,47]. Os resultados do índice de iodo tanto para a borra bruta quanto para o componente acidulado estiveram abaixo dos encontrados pelos estudiosos. Esta diferença entre os valores, justifica-se pela metodologia utilizada na caracterização do índice de iodo, neste estudo adotou-se o cálculo por cromatografia gasosa, enquanto que aqueles adotaram o método Wijs.

É relevante destacar que quanto maior for o índice de iodo > 115% da matéria empregada para a produção de ésteres, maior será a tendência de formar depósitos de “gomos” nos motores [19]. Nesse sentido, percebe-se que a borra de neutralização do óleo de andiroba tende a ser mais resistente a oxidação por apresentar baixo índice de iodo, satisfazendo uma importante característica para ser utilizada como matéria prima para produção de ésteres metílicos.

O teor de umidade das sementes de andiroba variam de 30 a 45% [5], já para o óleo este valor encontra-se na faixa de 8 a 10%, com variações mediante o método de extração do óleo [6]. A água pode ser um obstáculo na reação de esterificação, por exemplo, quando os ácidos graxos reagem com um álcool são formados monoésteres e moléculas de água (Esquema 2) que inibem a conversão dos ácidos graxos em ésteres [24,25]. Por isso é necessário que a água seja removida o máximo possível para que a reação ocorra de forma completa. Fator este que foi evidenciado com o decréscimo do teor de umidade após a reação de acidificação da borra.

Para a caracterização do índice de saponificação do CA, manteve-se o limite de 150 a 250 mg KOH/g [43], sendo o IS obtido de 185.7 mgKOH/g. O óleo de andiroba possui índice de saponificação na faixa de 196-200 mgKOH/g [47,48]. Desse modo, o índice de saponificação da borra de neutralização do óleo de andiroba após a reação de acidificação, estava na faixa permissível de atendimento aos parâmetros de qualidade.

3.3 ÍNDICE DE CONVERSÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS

Os ésteres metílicos obtidos a partir do componente acidulado, apresentou índice de conversão superior a 80% já nos primeiros 15 min de reação, a uma temperatura de 90 °C, sendo que com 60 min a conversão atingiu 96,8%. Assim, à medida que a temperatura e o tempo eram diminuídos a conversão dos ésteres metílicos também reduzia, por exemplo, em 15 min de reação, com temperatura de 50 °C a conversão não atingiu os 50%, Tabela 3.

A temperatura e o tempo de reação podem influenciar na conversão dos ésteres [53], esta constatação também foi observada nas reações com óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia Aculeata*), na qual o índice de conversão aumentou de 62 para 82%, com o aumento de 10°C na temperatura inicial da reação [54]. Já o aumento no tempo de reação, propiciou o aumento da conversão nos estudos com óleo de pinhão manso (*Jatropha Curcas* L.), sendo que este passou de 74,23% para 97,47%, quando se quadruplicou o tempo inicial da reação [55].

Tabela 3 - Resultados da esterificação CA:MeOH 1:15; 2,5% mm

T (°C)	Catalisador	15min	30min	45min	60min
50	-	9,1	12,3	14,3	16,4
50	H ₂ SO ₄	44,2	47,4	48,9	49,6
60	-	11,6	14,2	18,3	21,9
60	H ₂ SO ₄	63,2	65,4	66,9	69,1
70	-	12,9	16,8	21,2	26,7
70	H ₂ SO ₄	74,6	78,2	84,1	85,7
80	-	13,8	18,6	25,4	29,7
80	H ₂ SO ₄	79,6	88,0	90,0	91,5
90	-	15,6	20,7	28,8	32,7
90	H ₂ SO ₄	81,1	93,9	95,9	96,8

- Sem catalisador

Fonte. [Autores]

A conversão dos ésteres para a borra bruta de andiroba ocorreu na razão molar borra bruta:MeOH 1:15, temperatura de 90°C, com variação no tempo de reação entre 15 a 60 min. Os resultados indicaram melhoria na conversão com a variação quantitativa do catalisador ácido e aumento no tempo de reação, sendo que no período de 60 min com 20% de H₂SO₄ a conversão foi superior a 94%, já com a diminuição para 7% de H₂SO₄, esta não passou de 61%(Tabela 4).

Tabela 4 - Resultados da esterificação borra bruta:MeOH 1:15; 90°C

Catalisador	15min	30min	45min	60min
7% H ₂ SO ₄	56,0	58,6	59,8	61,0
11% H ₂ SO ₄	72,2	79,5	81,9	83,5
15% H ₂ SO ₄	83,0	86,3	88,6	90,7
20% H ₂ SO ₄	88,9	90,3	92,7	94,6

Fonte. [Autores]

Em pesquisas a partir da esterificação de ácidos graxos em óleos de soja e girassol (*Helianthus annuus* L.) as conversões foram de 96,6%, com razão molar 1:6 óleo:MeOH, 2,5% de ácido sulfúrico como catalisador, a 60°C, em 60 min, com agitação de 300 rpm [56]. Já estudos com óleos de frituras, os ácidos graxos foram esterificados com razão molar 1:20

óleo:MeOH, 1,0% de catalisador ácido, em temperatura de 55°, a 400rpm, com conversão em ésteres metílicos superior a 83% [57]. Assim, notou-se que a quantidade de catalisador e tempo reacional utilizados no processo de esterificação podem influenciar na conversão dos ésteres.

Os testes paralelos com o branco do componente acidulado foram imprescindíveis para verificar que sem a presença do catalisador, a conversão não passaria dos 32,7% na melhor condição reacional. O branco da borra bruta não ocorreu de modo satisfatório, houve a formação de sabão, o que inviabilizou a separação das fases e conseqüentemente a não visualização e/ou formação dos ésteres metílicos.

3.4 PARÂMETROS DE QUALIDADE DOS ÉSTERES METÍLICOS

De posse dos índices de conversões dos ésteres metílicos provenientes do componente acidulado e da borra bruta, procederam-se os testes com os parâmetros de viscosidade, massa específica e teor de éster. A viscosidade deve estar entre 3 a 6mm²/s para que os ésteres possam ter qualidade aceitável de utilização nos motores [58]. Os ésteres metílicos provenientes do componente acidulado na melhor condição reacional estiveram dentro da faixa permissível, sendo 5,8 mm²/s.

Quanto a massa específica, o valor obtido foi de 873,9 kg/m³, este manteve-se em consonância com a Agência Nacional de Petróleo que estipula de 870-900 kg/m³ [58]. O teor de ésteres foi de 97%, corroborando com o mínimo permissível de 96,6% [58]. Para a borra bruta, os valores foram: viscosidade de 8,97 mm²/s, massa específica de 888,9. kg/m³ e o teor de éster não pode ser caracterizado devido a problemas operacionais.

Diante dos parâmetros analisados, notou-se que o componente acidulado teve melhor desempenho que a borra bruta, ainda que a mesma tenha tido resultados de conversão dos ésteres metílicos próximos ao do componente acidulado. Os demais testes demonstraram que

o pré-tratamento da borra de neutralização do óleo de andiroba proporcionada pela reação de acidificação é fundamental para que os ácidos graxos livres possam ser concentrados e separados das demais impurezas constituintes da borra.

4. CONCLUSÕES

A obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir da borra de neutralização do óleo de andiroba (borra bruta) e componente acidulado (resultante da reação de acidificação) foram proporcionadas pela variação da temperatura, tempo e concentração do catalisador ácido sulfúrico. Com relação aos ésteres metílicos da reação de esterificação do componente acidulado, nas condições reacionais de razão molar CA:MeOH 1:15, 2,5% H₂SO₄, numa temperatura de 90°C durante 60min de reação, a conversão foi acima de 96%. Enquanto que para a borra bruta nas mesmas condições reacionais, com catalisador a 20% H₂SO₄, a conversão foi inferior a 95%.

Dessa forma, ainda que os valores de conversões para ambos os métodos fossem próximos, os parâmetros de viscosidade e massa específica demonstraram que os ésteres do componente acidulado possuem maior qualidade que os provenientes da borra bruta, para a possibilidade de emprego em motores a combustão, devido aos parâmetros de viscosidade e teor de éster atendidos aos valores admissíveis pela ANP. Entretanto, para o emprego como ração animal e na indústria cosmética, a borra bruta pode fornecer matéria-prima adequada para tais finalidades.

Convém destacar que a pesquisa apresenta resultados indicativos de utilização do componente acidulado e borra bruta do óleo de neutralização de andiroba como matéria-prima para a obtenção de ésteres metílicos, sendo a reação de acidificação necessária para melhorar a qualidade dos ácidos graxos a serem empregados no processo de esterificação. Assim, devem ser intensificados os estudos quanto ao emprego desse material para outras finalidades,

bem como elencados os problemas ambientais caso este rejeito industrial fosse descartado inadequadamente no meio ambiente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, PROEX/UEPA, LCO/UFPA, PCT/UFPA e LAPAC/UFPA pelo apoio financeiro e suporte técnico.

REFERÊNCIAS

- [1] Enriquez G, Silva MA, Cabral E. Biodiversidade da Amazônia: usos e potencialidades dos mais importantes produtos naturais do Pará. Belém: UFPA; 2003.
- [2] Matsui Y, Kikuchi T, Inoue T, Muraoka O, Yamada T, Tanaka R. Carapanolides J–L from the seeds of *Carapa guianensis* (Andiroba) and their effects on LPS-activated no production. *Molecules* 2014; 19:17130-17140.
- [3] Miyake T, Ishimoto S, Ishimatsu N, Higuchi K, Minoura K, Kikuchi T et al. Carapanolides T–X from *Carapa guianensis* (Andiroba) Seeds. *Molecules* 2015; 20:20955-20966.
- [4] Sakamoto A, Tanaka Y, Yamada T, Kikuchi T, Muraoka O, Ninomiya K et al. Andiolides W–Y from the flower oil of andiroba (*Carapa guianensis*, Meliaceae). *Fitoterapia* 2015; 100:81-87.
- [5] Pesce C. Oleaginosas da Amazônia. 2 ed., rev. e atual. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, Núcleo de Estudos Agrários e Desenvolvimento Rural; 2009.
- [6] Mendonça AP, Ferraz IDK. Óleo de andiroba: processo tradicional da extração, uso e aspectos sociais no estado do Amazonas, Brasil. *Acta Amazonica* 2007; 37(3):353-364.
- [7] Novello Z, Scapinello J, Magro JD, Zin G, Luccio MD, Tres MV et al. Extraction, chemical characterization and antioxidant activity of andiroba seeds oil obtained from pressurized n-butane. *Industrial Crops and Products* 2015; 76:697-701.
- [8] Ninomiya K, Miyazawa S, Ozeki K, Matsuo N, Muraoka O, Kikuchi T et al. Hepatoprotective Limonoids from Andiroba (*Carapa guianensis*). *Int. J. Mol. Sci* 2016; 17: 591-602.
- [9] Bataglioni GA, Silva FMA, Santos JM, Santos FN, Barcia MT, Lourenço CC et al. Comprehensive characterization of lipids from Amazonian vegetable oils by mass spectrometry techniques. *Food Research International* 2014; 64:472-48.

- [10] Silva SG, Nunomura RCS. Limonoides isolados dos frutos de *Carapa guianensis* Aublet (Meliaceae). *Quim. Nova* 2012; 35(10):1936-1939.
- [11] Vaisali C, Charanyaa S, Belur PD, Regupathi I. Refining of edible oils: a critical appraisal of current and potential Technologies. *International Journal of Food Science and Technology* 2014; 2:1-6.
- [12] Gotor AA, Rhazi L. Effects of refining process on sunflower oil minor components: a review. *OCL* 2016; 23(2) D207.
- [13] Kitakawa NS, Hiromori K, Ihara T, Nakashima K, Yonemoto T. Production of high quality biodiesel from waste acid oil obtained during edible oil refining using ion-exchange resin catalysts. *Fuel* 2015; 139:11-17.
- [14] Ramalho HF, Suarez PAZ. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. *Rev. Virtual Quim* 2013; 5(1):2-15.
- [15] Su E, Wei D. Improvement in biodiesel production from soapstock oil by one-stage lipase catalyzed methanolysis. *Energy Conversion and Management* 2014; 88:60-65.
- [16] Guo F, Xiu ZL, Liang ZX. Synthesis of biodiesel from acidified soybean soapstock using a lignin-derived carbonaceous catalyst. *Applied Energy* 2012; 98:47-52.
- [17] Rodrigues PD, Quintella CM. Prospecção tecnológica de patentes sobre a obtenção de ácidos graxos a partir da borra de refino do tratamento de neutralização de óleos brutos (soap stock). *Cad. Prospec. Salvador* 2017; 10(3):563-577.
- [18] Watson KS, Hoefler M. Use or disposal of by-products and spent material from the vegetable oil processing industry in the US. *Journal of the American Oil Chemists Society*. Champaign 1976; 53:437-442.
- [19] Knothe G. Introduction. In: Knothe G, Gerpen JV, Krahl J. *The biodiesel handbook*. Champaign: Illinois; 2005, p.9-11.
- [20] Benessere V, Cucciolito ME, Esposito R, Lega M, Turco R, Ruffo F et al. A novel and robust homogeneous supported catalyst for biodiesel production. *Fuel* 2016; 171:1-4.
- [21] Kim M, Dimaggio C, Salley SO, NG KYS. A new generation of zirconia supported metal oxide catalysts for converting low grade renewable feedstocks to biodiesel. *Bioresource Technology* 2012; 118:37-42.
- [22] Nascimento LAS, Angelica, RS, Costa CEF, Zamian, JR, Filho, GNR. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. *Applied Clay Science* 2011; 51:267-273.
- [23] Reis MC, Freitas FA, Lachter ER, Gil RASS, Nascimento RSV, Poubel RL et al. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. *Quim. Nova* 2015; 38(10):1307-1312.

- [24] Arantes ACC, Bianchi ML Heteropoliácidos: Utilização na Produção de Biodiesel e Bioetanol e Reaproveitamento de Glicerol. *Rev. Virtual Quim* 2013; 5(5):959-972.
- [25] Ramos LP, Silva FR, Mangrich AS, Cordeiro CS. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Rev. Virtual Quim* 2011; 3(5):385-405.
- [26] Santos KC, Hamerski F, Voll FAP, Corazza ML. Experimental and kinetic modeling of acid oil (trans)esterification in supercritical ethanol. *Fuel* 2018; 224:489-498.
- [27] Banchemo M, Gozzelino G. Nb₂O₅-catalyzed kinetics of fatty acids esterification for reactive distillation process simulation. *Chemical engineering research and design* 2015; 100:292-301.
- [28] Cai ZZ, Wang Y, Teng YL, Chong KM, Wang JW, Zhang JW et al. A two-step biodiesel production process from waste cooking oil via recycling crude glycerol esterification catalyzed by alkali catalyst. *Fuel Processing Technology* 2015; 137:186-193.
- [29] Piloto-Rodríguez R, Melo EA., Goyos-Pérez L, Verhelst S. Conversion of by-products from the vegetable oil industry into biodiesel and its use in internal combustion engines: a Review. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 2014; 31:287-301.
- [30] Oliveira CF, Dezaneti LM, Garcia FAC, Macedo JL, Dias JA, Dias SCL et al. Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zircônia. *Applied Catalysis* 2010; 372:153-161.
- [31] Meneghetti SMP, Meneghetti MR, Brito YC. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. *Rev. Virtual Química* 2013; 5(1):63-73.
- [32] Woerfel JB. Soybean oil processing by products and their utilization. In: Erickson DR. *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. Champaign: AOCS Press; 1995, p.297-313.
- [33] Keskin A, Gürü M, Altiparmak D, Aydın K. Using of cotton oil soapstock biodiesel-diesel fuel blends as an alternative diesel fuel. *Renewable Energy* 2008; 33:553-557.
- [34] Lobo IP, Ferreira SLC, Cruz RS. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova* 2009; 32(6):1596-1608.
- [35] Škrbić CB, Cvejanov J, Mladenović ND. Chemometric Characterization of Vegetable Oils Based on the Fatty Acid Profiles for Selection of Potential Feedstocks for Biodiesel Production. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 2015; 9:358-371.
- [36] Beraca S. Fluxograma de processo de extração e refino de óleos vegetais. Documento Técnico: Beraca Sabará; 2018.
- [37] AOCS Official Method Ce 2-66 - American Oil Chemists' Society, Acid Value, 2009.
- [38] AOCS Official Method Cd 1c-85 - American Oil Chemists' Society, Iodine Value, 2009.

- [39] AOCS Official Method Ca 2c-25 - American Oil Chemists' Society, Moisture and Volatile Matter Air Oven Method, 2009.
- [40] AOCS Official Method Cd 3d-63 - American Oil Chemists' Society, Acid Value, 2007.
- [41] Fré NC, Rech R, Marcílio NR. Otimização do processo de obtenção de ácidos graxos a partir da borra do refinamento do óleo de soja, subproduto das indústrias de refino de óleo e biodiesel. *Revista Liberato* 2013; 22:113-238.
- [42] Haas MJ. Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: Vegetable oil soapstock. *Fuel Processing Technology* 2005; 86(10):1087-1096.
- [43] AOCS Official Method Cd 3-25. American Oil Chemists' Society, Saponification Value, 2003.
- [44] ABNT NBR 10441. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação da Viscosidade Cinemática a 40°C, 2014.
- [45] AOCS Official Method 10c-95. American Oil Chemists' Society, Specific Density, 2009.
- [46] ABNT NBR 15764. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres, 2011.
- [47] Carvalho AKF, Rós PCM, Teixeira LF, Andrade GSS, Zanin GM, Castro HF. Assessing the potential of non-edible oils and residual fat to be used as a feedstock source in the enzymatic ethanolysis reaction. *Industrial Crops and Products* 2013 50:485-493.
- [48] Iha OK., Alves FCSC, Suarez PAZ, Silva CRP, Meneghetti MR, Meneghetti SMP. Potential application of *Terminalia catappa* L. and *Carapa guianensis* oils for biofuel production: Physical-chemical properties of neat vegetable oils, their methyl-esters and bio-oils (hydrocarbons). *Industrial Crops and Products* 2014; 52: 95-98.
- [49] Ramos LP, Kothe V, César-Oliveira MAF, Muniz-Wypych AS, Nakagaki S, Krieger N et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. *Rev. Virtual Quim* 2017; 9 (1):317-369.
- [50] Mag TK, Green H, Kwon AT. Continuous acidulation of soapstock and recovery of acid oil. *Journal of the American Oil Chemist's Society*. Champaign 1983; 60(5):1800-1011.
- [51] Wang Z, Lee JS; Park J, Wu C, Yuan Z. Novel biodiesel production technology from soybean soapstock. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2007; 24:1027-1030.
- [52] Park J, Kim D, Wang Z, Lee J, Park S, Lee JS. Production of biodiesel from soapstock using an ion-exchange catalyst. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2008; 25:1350-1354.
- [53] Silva C, Trentini CP. Produção de ésteres de ácidos graxos a partir do óleo de caroço de algodão em duas etapas reacionais. *Engvista* 2013; 15(3):235-242.

[54] Raspe DT, Mello BTF; Silva PJ; Silva C. Esterificação homogênea dos ácidos graxos livres do óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia Aculeata*). E-xacta 2014; 7(1):45-54.

[55] Neeharika TSVR, Bhimjiyani VH, Dole BR, Rani KNP, Karadhajne VY, Prasad RBN. Esterification of free fatty acids present in Jatropha oil: A Kinetic study. Indian Journal of Chemical Technology 2017; 24(1):213-217.

[56] Farag HA, El-Maghraby A, Taha NA. Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free fatty acid. Fuel Processing Technology 2011; 92(3): 507-510.

[57] Charoenchaitrakool M, Thienmethangkoon J. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through twostep catalyzed process. Fuel Processing Technology 2011; 92(1):112-118.

[58] Brasil ANP. Resolução ANP n °45 de 25 de agosto de 2014, <http://www.anp.gov.br/legislacao/qualidade>; 2014 [acessado 18 setembro 2017].

5 CONCLUSÃO GERAL

A borra de neutralização proveniente do processo de refino dos óleos vegetais, trata-se de um subproduto valioso, no qual os ácidos graxos livres podem ser recuperados através da reação de acidificação e posteriormente esterificados via catálise homogênea ácida.

Na reação de acidificação a cada 5 g de borra de neutralização do óleo de andiroba utilizou-se em média 0,86 mL de H_2SO_4 para formar o componente acidulado - CA, sendo adicionados mais 2,5% de catalisador para o processo de esterificação. Para a borra bruta houve a otimização do processo com a adição de 20-7% de catalisador, assim, houve a etapa de acidificação e esterificação da borra simultaneamente.

Os resultados do perfil cromatográfico da borra antes e após a etapa de acidificação (borra bruta e componente acidulado), demonstraram que os ácidos graxos insaturados representaram mais de 50% da composição química da mesma (54,22 e 55,76), sendo constituída majoritariamente pelo ácido oleico (43,25 e 45,98%), ácido palmítico (25,94 e 28,54%), ácido esteárico (9,32 e 10,81%) e ácido linoleico (8,03 e 8,94%).

Mediante a composição química da borra, observou-se que o valor de massa molar para o componente acidulado (273,80 g/mol) foi superior ao da borra bruta (259,54 g/mol), devido a maior concentração dos ácidos graxos livres na etapa de acidificação. Vale destacar que a conversão dos ácidos graxos livres foi de 90,3%, demonstrando a eficiência da reação de acidificação na concentração dos ácidos graxos.

Com relação aos parâmetros físico-químicos analisados, os valores obtidos demonstraram que o índice de acidez, iodo, saponificação e teor de umidade estavam dentro da faixa permissível, indicando uma matéria prima com boas características para produção de ésteres metílicos. Nas reações de esterificação com o componente acidulado, o índice de conversão de ácidos graxos em ésteres foi superior a 80% já nos primeiros 15min de reação, numa temperatura de 90°C, sendo que com 60min a conversão foi superior a 96%. Já para a borra bruta, a melhor conversão atingiu 94,6% com 20% H_2SO_4 , durante 60min.

Para atender aos padrões de qualidade, os ésteres metílicos obtidos seguiram as especificações da Agência Nacional do Petróleo, onde, os resultados demonstraram que o componente acidulado teve melhor desempenho que a borra bruta dentre os parâmetros avaliados, sendo a viscosidade 5,8 mm²/s, massa específica 873,9 Kg/m³ e teor de éster 97%, enquanto que a borra bruta teve viscosidade 8,97 mm²/s, massa específica de 888,9 Kg/m³ e impossibilitada de detecção do teor de éster, devido a problemas operacionais.

ANEXO - NORMAS PUBLICAÇÃO REVISTA FUEL

Article structure

Subdivision - numbered sections

Divide your article into clearly defined and numbered sections. Subsections should be numbered 1.1 (then 1.1.1, 1.1.2, ...), 1.2, etc. (the abstract is not included in section numbering). Use this numbering also for internal cross-referencing: do not just refer to 'the text'. Any subsection may be given a brief heading. Each heading should appear on its own separate line.

Introduction

State the objectives of the work and provide an adequate background, avoiding a detailed literature survey or a summary of the results.

Material and methods

Provide sufficient detail to allow the work to be reproduced. Methods already published should be indicated by a reference: only relevant modifications should be described.

Theory/calculation

A Theory section should extend, not repeat, the background to the article already dealt with in the Introduction and lay the foundation for further work. In contrast, a Calculation section represents a practical development from a theoretical basis.

Results

Results should be clear and concise.

Discussion

This should explore the significance of the results of the work, not repeat them. A combined Results and Discussion section is often appropriate. Avoid extensive citations and discussion of published literature.

Conclusion

The main conclusions of the study may be presented in a short Conclusions section, which may stand alone or form a subsection of a Discussion or Results and Discussion section.

Appendices

If there is more than one appendix, they should be identified as A, B, etc. Formulae and equations in appendices should be given separate numbering: Eq. (A.1), Eq. (A.2), etc.; in a subsequent appendix, Eq. (B.1) and so on. Similarly for tables and figures: Table A.1; Fig. A.1, etc. Essential title page information

- Title. Concise and informative. Titles are often used in information-retrieval systems. Avoid abbreviations and formulae where possible.

- Author names and affiliations. Please clearly indicate the given name(s) and family name(s) of each author and check that all names are accurately spelled. Present the authors' affiliation addresses (where the actual work was done) below the names. Indicate all affiliations with a lower-case superscript letter immediately after the author's name and in front of the appropriate address.

Provide the full postal address of each affiliation, including the country name and, if available, the e-mail address of each author.

- Corresponding author. Clearly indicate who will handle correspondence at all stages of refereeing and publication, also post-publication. Ensure that the e-mail address is given and that contact details are kept up to date by the corresponding author.

- Present/permanent address. If an author has moved since the work described in the article was done, or was visiting at the time, a 'Present address' (or 'Permanent address') may be indicated as a footnote to that author's name. The address at which the author actually did the work must be retained as the main, affiliation address. Superscript Arabic numerals are used for such footnotes.

Abstract

A concise and factual abstract is required. The abstract should state briefly the purpose of the research, the principal results and major conclusions. An abstract is often presented separately from the article, so it must be able to stand alone. For this reason, References should be avoided, but if essential, then cite the author(s) and year(s). Also, non-standard or uncommon abbreviations should be avoided, but if essential they must be defined at their first mention in the abstract itself.

Graphical abstract

Although a graphical abstract is optional, its use is encouraged as it draws more attention to the online article. The graphical abstract should summarize the contents of the article in a concise, pictorial form designed to capture the attention of a wide readership.

Graphical abstracts should be submitted as a separate file in the online submission system. Image size: Please provide an image with a minimum of 531×1328 pixels (h \times w) or proportionally more. The image should be readable at a size of 5×13 cm using a regular screen resolution of 96 dpi. Preferred file types: TIFF, EPS, PDF or MS Office files. You can view Example Graphical Abstracts on our information site.

Authors can make use of Elsevier's Illustration Services to ensure the best presentation of their images and in accordance with all technical requirements.

Highlights

Highlights are mandatory for this journal. They consist of a short collection of bullet points that convey the core findings of the article and should be submitted in a separate editable file in the online submission system. Please use 'Highlights' in the file name and include 3 to 5 bullet points (maximum 85 characters, including spaces, per bullet point). You can view example Highlights on our information site.

Keywords

Immediately after the abstract, provide a maximum of 6 keywords, using American spelling and avoiding general and plural terms and multiple concepts (avoid, for example, 'and', 'of'). Be sparing with abbreviations: only abbreviations firmly established in the field may be eligible. These keywords will be used for indexing purposes.

Abbreviations

Define abbreviations that are not standard in this field in a footnote to be placed on the first page of the article. Such abbreviations that are unavoidable in the abstract must be defined at their first mention there, as well as in the footnote. Ensure consistency of abbreviations throughout the article.

Acknowledgements

Collate acknowledgements in a separate section at the end of the article before the references and do not, therefore, include them on the title page, as a footnote to the title or otherwise. List here those individuals who provided help during the research (e.g., providing language help, writing assistance or proof reading the article, etc.).

Formatting of funding sources

List funding sources in this standard way to facilitate compliance to funder's requirements:

Funding: This work was supported by the National Institutes of Health [grant numbers xxxx, yyyy]; the Bill & Melinda Gates Foundation, Seattle, WA [grant number zzzz]; and the United States Institutes of Peace [grant number aaaa].

It is not necessary to include detailed descriptions on the program or type of grants and awards. When funding is from a block grant or other resources available to a university, college, or other research institution, submit the name of the institute or organization that provided the funding.

If no funding has been provided for the research, please include the following sentence:

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Nomenclature and units

Follow internationally accepted rules and conventions: use the international system of units (SI).

If other quantities are mentioned, give their equivalent in SI. You are urged to consult IUPAC:

Nomenclature of Organic Chemistry for further information.

Math formulae

Please submit math equations as editable text and not as images. Present simple formulae inline with normal text where possible and use the solidus (/) instead of a horizontal line for small fractional terms, e.g., X/Y. In principle, variables are to be presented in italics. Powers of e are often more conveniently denoted by exp. Number consecutively any equations that have to be displayed separately from the text (if referred to explicitly in the text).

Footnotes

Footnotes should be used sparingly. Number them consecutively throughout the article. Many word processors can build footnotes into the text, and this feature may be used. Otherwise, please indicate the position of footnotes in the text and list the footnotes themselves separately at the end of the article. Do not include footnotes in the Reference list.

Artwork

Electronic artwork

General points

- Make sure you use uniform lettering and sizing of your original artwork.
- Embed the used fonts if the application provides that option.
- Aim to use the following fonts in your illustrations: Arial, Courier, Times New

Roman, Symbol, or use fonts that look similar.

- Number the illustrations according to their sequence in the text.
- Use a logical naming convention for your artwork files.
- Provide captions to illustrations separately.
- Size the illustrations close to the desired dimensions of the published version.
- Submit each illustration as a separate file.

A detailed guide on electronic artwork is available.

You are urged to visit this site; some excerpts from the detailed information are given here.

Formats

If your electronic artwork is created in a Microsoft Office application (Word, PowerPoint, Excel) then please supply 'as is' in the native document format.

Regardless of the application used other than Microsoft Office, when your electronic artwork is finalized, please 'Save as' or convert the images to one of the following formats (note the resolution requirements for line drawings, halftones, and line/halftone combinations given below):

EPS (or PDF): Vector drawings, embed all used fonts.

TIFF (or JPEG): Color or grayscale photographs (halftones), keep to a minimum of 300 dpi. TIFF (or JPEG): Bitmapped (pure black & white pixels) line drawings, keep to a minimum of 1000 dpi. TIFF (or JPEG): Combinations bitmapped line/half-tone (color or grayscale), keep to a minimum of 500 dpi.

Figure captions

Ensure that each illustration has a caption. Supply captions separately, not attached to the figure. A caption should comprise a brief title (not on the figure itself) and a description of the illustration. Keep text in the illustrations themselves to a minimum but explain all symbols and abbreviations used.

Tables

Please submit tables as editable text and not as images. Tables can be placed either next to the relevant text in the article, or on separate page(s) at the end. Number tables consecutively in accordance with their appearance in the text and place any table notes below the table body. Be sparing in the use of tables and ensure that the data presented in them do not duplicate results described elsewhere in the article. Please avoid using vertical rules and shading in table cells.

References

Citation in text

Please ensure that every reference cited in the text is also present in the reference list (and vice versa). Any references cited in the abstract must be given in full. Unpublished results and personal communications are not recommended in the reference list, but may be mentioned in the text. If these references are included in the reference list they should follow the standard reference style of the journal and should include a substitution of the publication date with either 'Unpublished results' or 'Personal communication'. Citation of a reference as 'in press' implies that the item has been accepted for publication.

Web references

As a minimum, the full URL should be given and the date when the reference was last accessed. Any further information, if known (DOI, author names, dates, reference to a source publication, etc.), should also be given. Web references can be listed separately (e.g., after the reference list) under a different heading if desired, or can be included in the reference list.

Reference formatting

There are no strict requirements on reference formatting at submission. References can be in any style or format as long as the style is consistent. Where applicable, author(s) name(s), journal title/book title, chapter title/article title, year of publication, volume number/book chapter and the pagination must be present. Use of DOI is highly encouraged. The reference style used by the journal will be applied to the accepted article by Elsevier at the proof stage. Note that missing data will be highlighted at proof stage for the author to correct. If you do wish to format the references yourself they should be arranged according to the following examples:

Reference to a journal publication:

[1] Van der Geer J, Hanraads JAJ, Lupton RA. The art of writing a scientific article. *J Sci Commun* 2010;163:51–9.

Reference to a book:

[2] Strunk Jr W, White EB. *The elements of style*. 4th ed. New York: Longman; 2000.

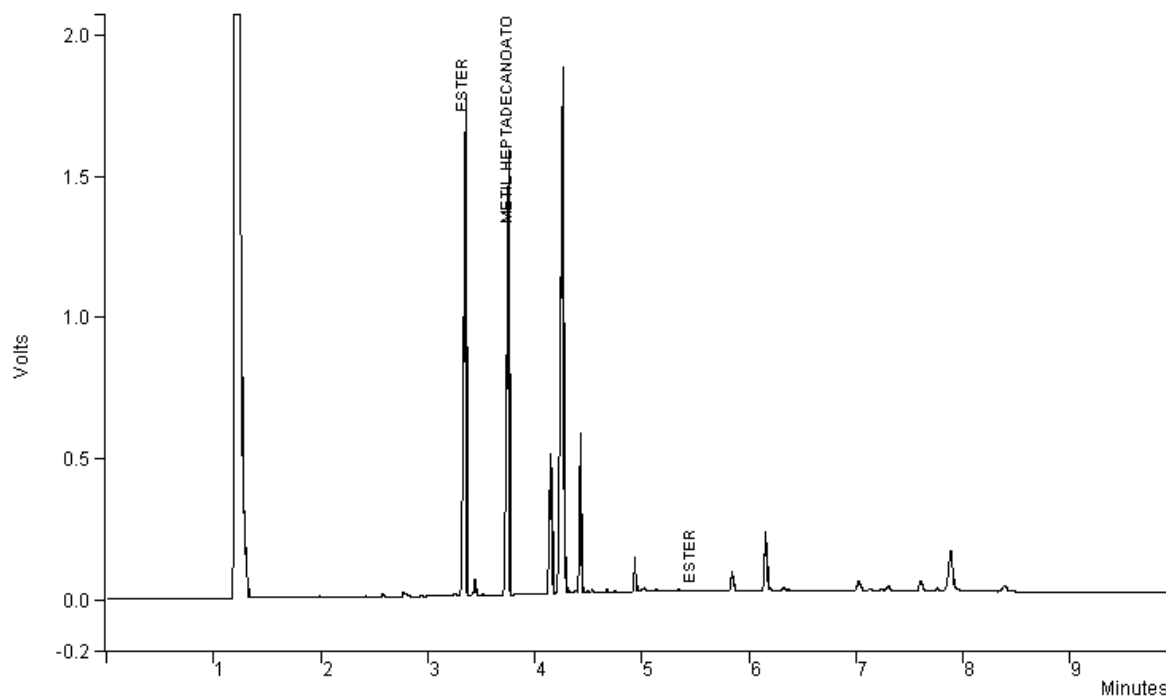
Reference to a chapter in an edited book:

[3] Mettam GR, Adams LB. How to prepare an electronic version of your article. In: Jones BS, Smith RZ, editors. *Introduction to the electronic age*, New York: E-Publishing Inc; 2009, p. 281–304.

Reference to a website:

[4] Cancer Research UK. Cancer statistics reports for the UK, <http://www.cancerresearchuk.org/aboutcancer/statistics/cancerstatsreport/>; 2003 [accessed 13 March 2003].

APÊNDICE A - CROMATOGRAFIA AMOSTRA 1 TEOR DE ÉSTER



Title :
 Run File : c:\star\data\andiroba003.run
 Method File : andiroba003-front.mth
 Sample ID : andiroba

Injection Date: 16/3/2017 12:08 Calculation Date: 16/3/2017 15:23

Operator : Lorena Detector Type: 3800 (100 Volts)
 Workstation: Bus Address : 44
 Instrument : CP3800_B015 Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : Front = FID Run Time : 9.992 min

** GC Workstation Version 6.20 ** 03695-77d0-826-0625 **

Run Mode : Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	ESTER	23.0581	3.334	-0.022	2798369	GR	0.0	
2	METIL HEPTAD	20.4902	3.746	-0.004	2486721	VV	0.0	
3	ESTER	55.5124	5.462	0.026	6737063	GR	0.0	
Totals:		99.0607		0.000	12022153			

Total Unidentified Counts : 113990 counts

Detected Peaks: 59 Rejected Peaks: 1 Identified Peaks: 3

Multiplier: 1 Divisor: 1 Unidentified Peak Factor: 0

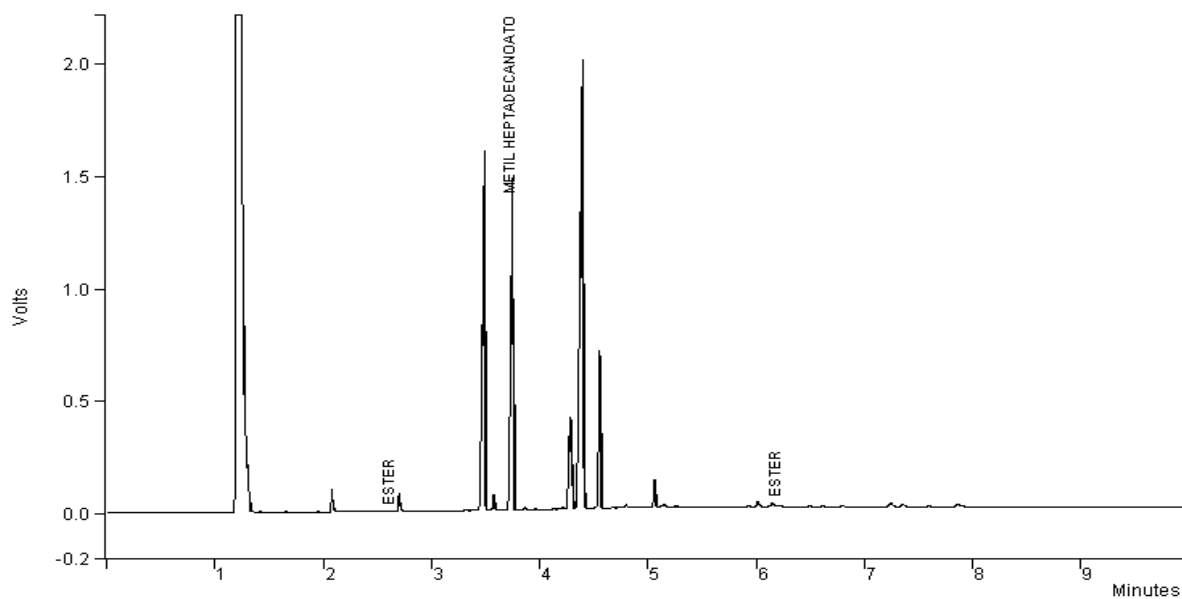
Baseline Offset: -107 microVolts LSB: 1 microVolts

Noise (used): 45 microVolts - monitored before this run

Vial: 2 Injection Number: 1 Volume: 1.0 uL Position: 2

APÊNDICE B - CROMATOGRAFIA AMOSTRA 2 TEOR DE ÉSTER

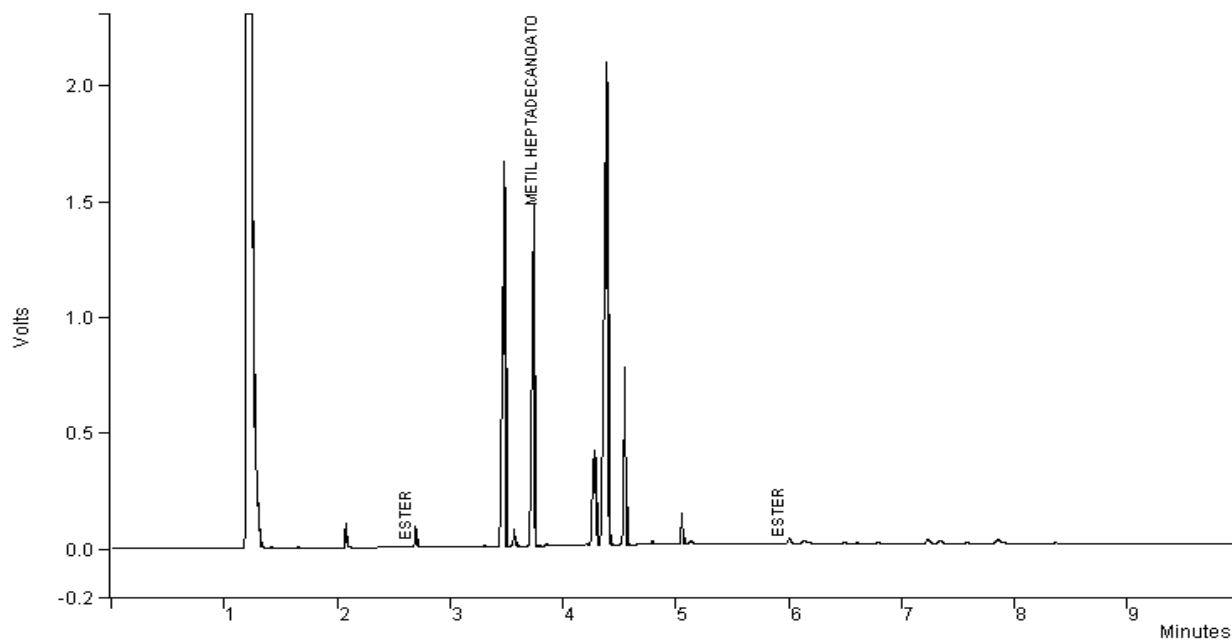
Data File: c:\star\data\b100 andiroba 1h.run Operator (Calc): SAMANTHA
 Channel: Front = FID RESULTS Calc Date: 26/06/2017 16:17:03
 Sample ID: b100 andiroba 1h Times Calculated: 5
 Operator (Inj): SAMANTHA Calculation Method: b100 andiroba 1h-front.mth
 Injection Date: 23/06/2017 17:06:17 Instrument (Calc): CP3800_E015
 Injection Method: c:\star\data\biodiesel\metodos Run Mode: Analysis
 Run Time (min): 9,992 Peak Measurement: Peak Area
 Workstation: Calculation Type: Percent
 Instrument (Inj): CP3800_E015 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A



Peak No	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	ESTER	21,1662	2,611	0,009	2774938	0,00	GR	0,0		1
2	METIL	16,8021	3,739	0,012	2202797	0,00	VV	0,0		2
3	ESTER	61,9315	6,185	0,083	8119346	0,00	GR	0,0		1
Totals		99,8998		0,104	13097081					

APÊNDICE C - CROMATOGRAFIA AMOSTRA 3 TEOR DE ÉSTER

Data File:	c:\star\data\b100 andiroba 2h.run	Operator (Calc):	SAMANTHA
Channel:	Front = FID RESULTS	Calc Date:	23/06/2017 17:54:20
Sample ID:	b100 andiroba 2h	Times Calculated:	2
Operator (Inj):	SAMANTHA	Calculation Method:	b100 andiroba 2h-front.mth
Injection Date:	23/06/2017 17:18:41	Instrument (Calc):	CP3800_E015
Injection Method:	c:\star\data\biodiesel\metodos	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	9,992	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:		Calculation Type:	Percent
Instrument (Inj):	CP3800_E015	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A



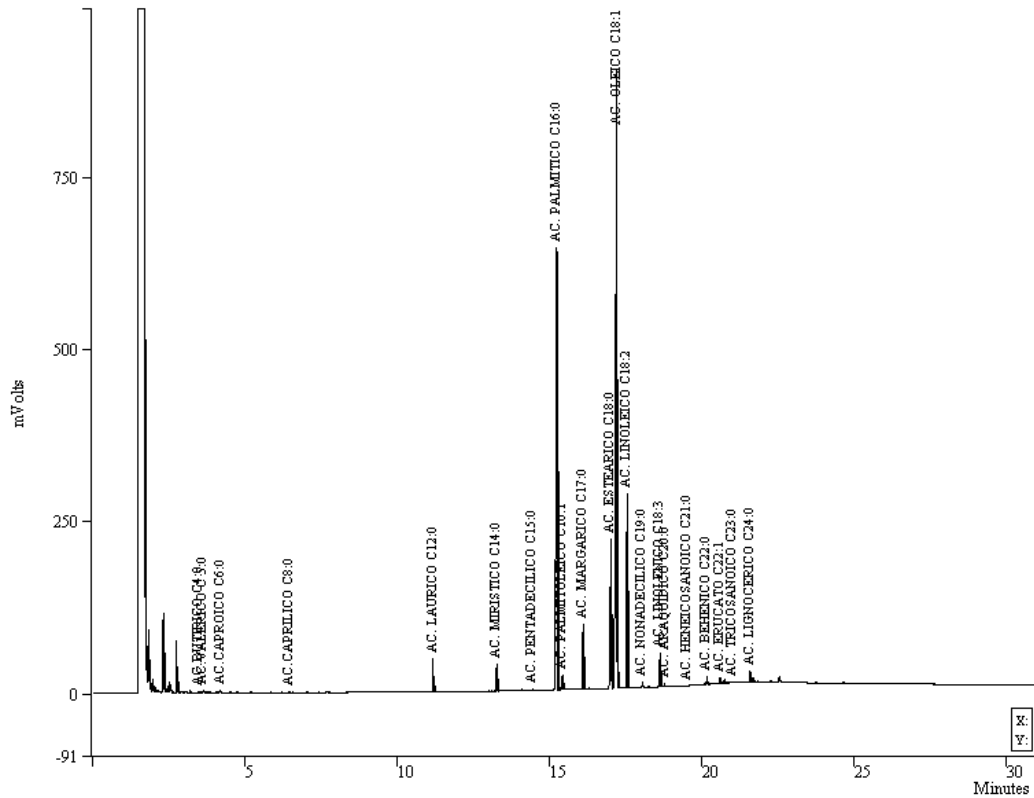
Peak No	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	ESTER	22,4242	2,611	-0,050	2914121	0,00	GR	0,0		1
2	METIL	16,9756	3,733	0,011	2206052	0,00	VV	0,0		2
3	ESTER	60,5541	5,924	0,086	7869254	0,00	GR	0,0		1
Totals		99,9539		0,047	12989427					

APÊNDICE D - COMPOSIÇÃO ÁCIDOS GRAXOS BORRA BRUTA

Data File: c:\star\data\andiroba.run
 Channel: Front = FID RESULTS
 Sample ID: andiroba
 Operator (Inj): Lorena
 Injection Date: 09/02/2017 15:52:25
 Run Time (min): 30,970
 Instrument (Inj): CP3800_E015
 Calc Date: 09/02/2017 16:59:36

Operator (Calc): Lorena

c:\star\data\composicao_acido_graxo\composicao em ac graxos_2016.mth



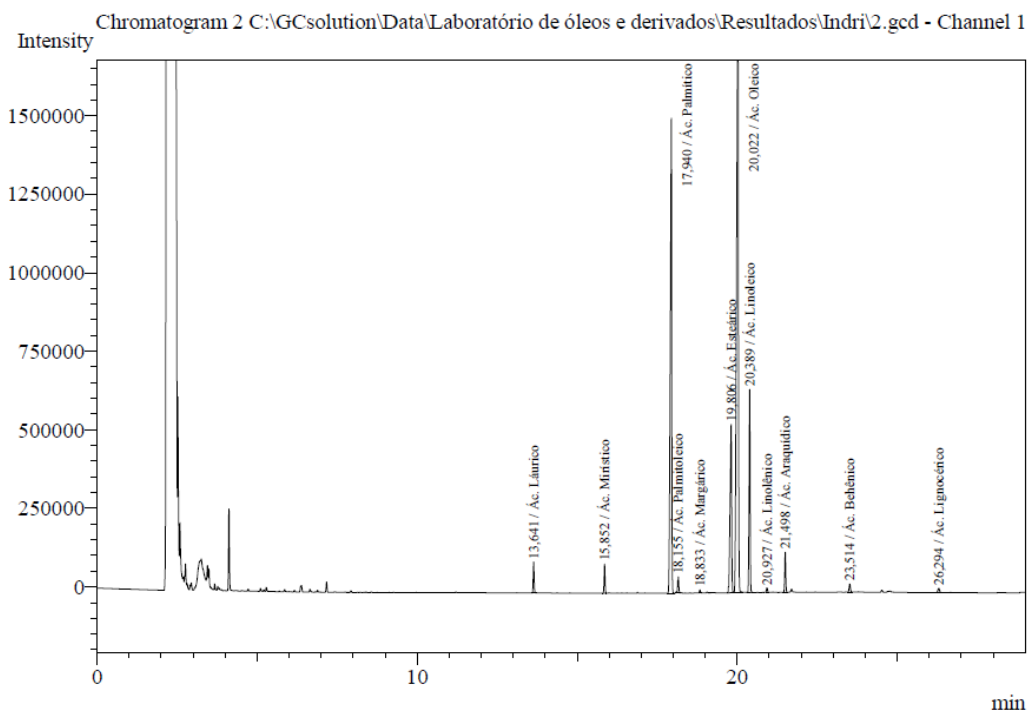
Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret Time (min)	Time Offset (min)	Peak Area (counts)	Rel Ret	Status Codes	Group	Peak Height
1	AC.BUTIRICO C4:0	0,0537	3,465	0,008	3285	0,00		0	2246
2	AC.VALERICO C 5:0	0,0872	3,619	-0,005	5336	0,00		0	3366
3	AC.CAPROICO C6:0	0,1312	4,165	-0,001	8032	0,00		0	4274
4	AC.CAPRILICO C8:0	0,0385	6,451	-0,013	2355	0,00		0	1670
5	AC.LAURICO C12:0	1,1385	11,152	-0,006	69704	0,00		0	47650
6	AC.MIRISTICO C14:0	0,9552	13,238	-0,007	58482	0,00		0	38683
7	AC.PENTADECILICO C15:0	0,0653	14,426	-0,006	3996	0,00		0	2707
8	AC.PALMITICO C16:0	25,9369	15,213	-0,008	1587997	0,00		0	643974
9	AC.PALMITOLEICO C16:1	0,5508	15,400	-0,005	33724	0,00		0	21690
10	AC.MARGARICO C17:0	2,5122	16,075	-0,003	153812	0,00		0	93769
11	AC.ESTEARICO C18:0	9,3174	16,989	0,007	570462	0,00		0	217823
12	AC.OLEICO C18:1	43,2478	17,177	-0,004	2647865	0,00		0	898699
13	AC.LINOLEICO C18:2	8,0325	17,517	0,003	491793	0,00		0	282560
14	AC.NONADECILICO C19:0	0,2340	18,027	0,002	14328	0,00		0	8485
15	AC.LINOLENICO C18:3	1,3434	18,599	-0,004	82250	0,00		0	48103
16	AC.ARAQUIDICO C20:0	0,1486	18,753	-0,008	9101	0,00		0	5043
17	AC.HENICOSANOICO	0,0184	19,512	0,017	1126	0,00		0	359
18	AC.BEHENICO C22:0	0,3911	20,141	-0,003	23944	0,00		0	12738
19	AC.ERUCATO C22:1	0,4604	20,574	0,000	28189	0,00		0	9567
20	AC.TRICOSANOICO C23:0	0,2676	20,999	0,007	16386	0,00		0	3029
21	AC.LIGNOCERICO C24:0	0,7467	21,557	0,006	45716	0,00		0	17929
Totals		95,6774		-0,023	5857883				2364364

APÊNDICE E - COMPOSIÇÃO ÁCIDOS GRAXOS CA

Universidade Federal do Pará
Laboratório de Óleos da Amazônia
08Mar2018

Sample Information

Analysis Date & Time : 08/03/2018 14:53:58
User Name : Admin
Sample Name : 2
Sample Type : Unknown
Method Name : C:\GCsolution\Data\Laboratório de óleos e derivados\Métodos\Composição em ác. graxos\Coluna TG-W2



Peak Table - Channel 1

Peak#	Name	Area%	Ret.Time	Area	Height	Area/Height
1	Ác. Láurico	1.1945	13.641	202544	97730	2.072
2	Ác. Mirístico	1.1212	15.852	190122	92001	2.067
3	Ác. Palmítico	28.5456	17.940	4840302	1487571	3.254
4	Ác. Palmítoleico	0.6777	18.155	114908	50468	2.277
5	Ác. Margárico	0.1293	18.833	21932	10078	2.176
6	Ác. Estearico	10.8102	19.806	1833012	530885	3.453
7	Ác. Oleico	45.9874	20.022	7797788	2073591	3.761
8	Ác. Linoleico	8.9468	20.389	1517056	638496	2.376
9	Ác. Linolénico	0.1766	20.927	29937	14084	2.126
10	Ác. Araquídico	1.6806	21.498	284973	127596	2.233
11	Ác. Behênico	0.4253	23.514	72111	25715	2.804
12	Ác. Lignocérico	0.3048	26.294	51687	13357	3.870
Total		100.0000		16956372	5161572	



Universidade do Estado do Pará
Centro de Ciências Naturais e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais – Mestrado
Tv. Enéas Pinheiro, 2626, Marco, Belém-PA, CEP: 66095-100
www.uepa.br/paginas/pcambientais

