



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ISABEL JANET BEJARANO ALVA

**OBTENÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DE OLEÍNA E ÓLEO DE PALMA
POR CATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO RESINA DE TROCA ANIÔNICA**

CAMPINAS
2016

ISABEL JANET BEJARANO ALVA

**OBTENÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DE OLEÍNA E ÓLEO DE PALMA
POR CATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO RESINA DE TROCA ANIÔNICA**

*Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual
de Campinas como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de mestra em
ENGENHARIA DE ALIMENTOS*

Orientador: PROF. DR. ANTONIO JOSÉ DE ALMEIDA MEIRELLES
Coorientadores: PROF. DR. EDUARDO AUGUSTO CALDAS BATISTA/ DRA.
GISELE ATSUKO MEDEIROS HIRATA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA
ISABEL JANET BEJARANO ALVA, E
ORIENTADA PELO PROF. DR. ANTONIO JOSÉ
DE ALMEIDA MEIRELLES

CAMPINAS
2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 131422/2014-6

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

Bejarano Alva, Isabel Janet, 1989- B397o

Obtenção de ésteres etílicos a partir de oleína e óleo de palma por catálise heterogênea utilizando resina de troca aniônica / Isabel Janet Bejarano Alva. –Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles.

Coorientadores: Eduardo Augusto Caldas Batista e Gisele Atsuko Medeiros Hirata.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Resinas de troca iônica. 2. Transesterificação. 3. Biodiesel. 4. Superfície de resposta - Metodologia. I. Meirelles, Antonio José de Almeida. II. Batista, Eduardo Augusto Caldas. III. Hirata, Gisele Atsuko Medeiros. IV. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. V. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Ethyl ester production from palm olein and palm oil by heterogeneous catalysis using anion exchange resin

Palavras-chave em inglês:

Anionic exchange resins

Transesterification

Biodiesel

Response surface - Methodology

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Mestra em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Antonio José de Almeida Meirelles [Orientador]

Cintia Bernardo Gonçalves

Renato Grimaldi

Data de defesa: 21-03-2016

Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
FEA / UNICAMP
Orientador

Prof. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves
FZEA / USP
Membro titular

Dr. Renato Grimaldi
FEA / UNICAMP
Membro titular

Prof. Dr. Guilherme José Maximo
FEA / UNICAMP
Membro suplente

Prof. Dra. Roberta Ceriani
FEQ / UNICAMP
Membro suplente

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

*“ Cominciate col fare ciò che è necessario,
poi ciò che è possibile.
E all'improvviso vi sorprenderete a fare
l'impossibile”
Francesco d'Assisi*

DEDICATÓRIA

À Deus,

À minha Mãe Ysabel Alva,

À minha Irmã Gabriela Bejarano,

À meu Irmão Allan Prado,

Por serem as pessoas mais importantes do meu mundo.

*Às pessoas com quem compartilhei estes dois anos de
mestrado e que se tornaram especiais na minha vida.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida e as capacidades outorgadas.

À UNICAMP e Faculdade de Engenharia de Alimentos, pela oportunidade.

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles pela orientação, motivação, confiança durante o mestrado todo.

Ao Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista, pela orientação, confiança e apoio constante em tudo.

À Gisele Atsuko Medeiros Hirata, pela orientação, paciência e apoio em cada etapa da pesquisa.

Aos membros da banca examinadora pela participação e sugestões.

Aos professores e funcionários da FEA pelo convívio e ensinamentos.

Aos colegas do laboratório EXTRAE e à Patricia Tonon, técnica do laboratório, pela amizade e companheirismo.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos e CNPq, Capes e à FAPESP pelo apoio financeiro.

A Empresa Agropalma S/A e ao Sr. Renan Menezes Queiroz pela doação da oleína de palma,

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

Os oleoquímicos são uma importante alternativa para a substituição de produtos baseados no petróleo. O biodiesel é um deles e é definido como uma mistura composta de ésteres alquílicos de ácidos graxos, obtido principalmente pela reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta. Esta reação pode ocorrer na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. A catálise heterogênea usando resinas de trocas iônicas para a obtenção de biodiesel apresenta vantagens significativas devido à alta atividade e facilidade na regeneração da resina, separação mais simples entre produto e catalisador e a eliminação de subprodutos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi investigar a conversão da oleína e do óleo de palma refinado em ésteres etílicos usando a resina de troca aniônica forte, Amberlyst A26 OH, como catalisador. Nesse sentido, o desenvolvimento deste trabalho teve quatro etapas. A primeira etapa compreendeu as análises das matérias-primas. Na sequência, um estudo preliminar foi realizado para entender o efeito do tempo na taxa de conversão da oleína de palma em ésteres etílicos. Na terceira etapa, executou-se o planejamento experimental (DCCR) mantendo-se o tempo fixo obtido no estudo preliminar. O planejamento experimental (DCCR) teve três fatores com três níveis cada um e dois pontos axiais: temperatura (38,2 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C e 71,8 °C), porcentagem de catalisador (4,64 %, 6 %, 8 %, 10 % e 11,36 %), razão molar oleína : etanol (1:3,44; 1:4,8; 1:6,8; e 1:10,16) com o propósito de obter a maior conversão de oleína de palma em ésteres etílicos. Por fim, realizou-se um estudo comparativo com o óleo de palma sob a melhor condição obtida para a oleína de palma. Com os resultados obtidos, pode-se concluir que a melhor condição para a transesterificação com a resina Amberlyst A26 OH como catalisador heterogêneo foi a seguinte: 10 % de catalisador, temperatura de 71 °C e uma razão molar de oleína : etanol de 1:9,3 para 8 h de reação com conversão da oleína de palma em ésteres etílicos de $81,5 \pm 3,7$ %. Essa mesma condição foi aplicada para a transesterificação do óleo de palma, já que esse óleo e a oleína de palma possuem composições químicas bastante similares, e a conversão obtida foi de $87,1 \pm 2,4$ %.

ABSTRACT

The oleochemicals are an important alternative for the replacement of petroleum based products. Biodiesel is one of them and it is defined as a mixture comprising alkyl esters of fatty acids, obtained mainly by transesterification reaction of vegetable oils with short chain alcohols. This reaction can occur in the presence of homogeneous or heterogeneous catalysts. The heterogeneous catalysis using ion exchange resin for obtaining biodiesel presents significant advantages due to high activity and ease of regeneration of the resin, simple separation between catalyst and product and the elimination of by-products. Therefore, the aim of this study was to investigate the conversion of palm olein and refined palm oil in ethyl esters, using a strong anion exchange resin, Amberlyst A26 OH, as catalyst. In this sense, the development of this study had four steps. The first one comprised the analysis of raw materials. Further, a preliminary study was carried out to understand the effect of time on the olein conversion rate in ethyl esters. In the third step, rotational central composite design (RCCD) was established maintaining the fixed time obtained in the preliminary study. The experimental design (RCCD) had three factors with three levels each one and two axial points: temperature (38.2 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C and 71.8 °C), catalyst percentage (4.64 %, 6 %, 8 %, 10 % and 11.36 %), molar ratio olein : ethanol (1 : 3.44, 1 : 4.8, 1 : 6.8, and 1 : 10.16) in order to obtain the highest olein conversion in ethyl esters. With the results obtained, it can be concluded that the best condition for transesterification with Amberlyst A26 OH resin as heterogeneous catalyst was as follows: 10 % catalyst, 71 ° C and a molar ratio of 1: 9.3 for 8 h reaction with palm olein conversion in ethyl esters of $81.5 \pm 3.7\%$. The same condition was applied to the transesterification of palm oil, since this oil and palm olein have very similar chemical compositions and the conversion obtained was $87.1 \pm 2.4\%$.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação química de éster etílico genérico.....	19
Figura 2. Palmeira oleaginosa, fruto e partes do fruto (FAO, 2015)	20
Figura 3. Produção mundial dos principais óleos vegetais (USDA, 2015)	21
Figura 4. Produção mundial de óleo de palma no 2015 (USDA, 2015)	21
Figura 5. Quota global de matéria-prima utilizada para biodiesel de palma em 2010 (LEE e OFORI-BOATENG, 2013).	24
Figura 6. Esquema generalizado do processo de transesterificação de óleo ..	25
Figura 7. Etapas de reação da transesterificação para produção de ésteres etílicos a partir de triacilgliceróis (TAGs): K= constante de reação; DAG = diacilglicerol; MAG= monoacilglicerol ; GL = glicerol; ROH = Álcool.....	25
Figura 8. Estrutura de resina de troca aniônica com amônio quaternário	29
Figura 9. Fluxograma dos experimentos realizados	32
Figura 10. Esquema do processo de transesterificação por catálise heterogênea	37
Figura 11. Cromatograma para quantificação dos compostos na reação de transesterificação de óleo de soja comercial (1 = TAG, 2 = DAG, 3 = Éster Etílico, 4 = MAG e 5 = etanol).	39
Figura 12. Densidade (a) e viscosidade (b) de óleo e oleína de palma em função da temperatura	42
Figura 13. Curvas de cristalização (a) e fusão (b) do óleo de palma	45
Figura 14. Curvas de cristalização (a) e fusão (b) da oleína de palma	46
Figura 15. Evolução da conversão (%) da oleína a ésteres etílicos ao longo do tempo	48

Figura 16. Diagrama de Pareto	51
Figura 17. Valores observados e preditos	51
Figura 18. Superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta porcentagem de conversão, a uma razão molar de oleína:etanol de 1:6,8, em função de porcentagem de catalisador e temperatura.	53
Figura 19. Superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta porcentagem de conversão a uma temperatura de 71,8°C; em função da razão molar oleína:etanol e porcentagem de catalisador.....	54
Figura 20. Superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta porcentagem de conversão com uma porcentagem de catalisador de 8%, em função da razão molar oleína:etanol e temperatura.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Rendimento e áreas cultivadas de óleos comestíveis no mundo	22
Tabela 2. Características do óleo de palma e suas frações	22
Tabela 3. Parâmetros de reação e sua influência no processo de produção de ésteres etílicos	26
Tabela 4- Características da resina Amberlyst A26 OH (Rohm & Haas)	30
Tabela 5- Níveis codificados das variáveis independentes	38
Tabela 6 - Planejamento composto central (DCCR)	38
Tabela 7. Viscosidade e densidade das matérias primas a diferentes temperaturas	43
Tabela 8. Composição em ácidos graxos das matérias primas	44
Tabela 9. Conversão a ésteres etílicos a longo do tempo	48
Tabela 10. Matriz do delineamento e respostas (DCCR)	49
Tabela 11. Análise de variância (ANOVA) para os dados experimentais de porcentagem de conversão	52
Tabela 12. Teste para a falta de ajuste e análise da regressão	52

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	OBJETIVOS.....	17
2.1.	Objetivo Geral	17
2.2.	Objetivos específicos.....	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1.	Éster Etílico	18
3.1.1.	Desenvolvimento do éster etílico como biocombustível	18
3.1.2.	Definição de éster etílico e estrutura	18
3.2.	Óleo de Palma.....	19
3.2.1.	Oleína de Palma.....	22
3.3.	Etanol	23
3.4.	Ésteres etílicos a partir de óleo e oleína de palma.....	23
3.5.	Produção de éster etílico por transesterificação.....	24
3.5.1.	Vias catalíticas para a transesterificação de óleo vegetais	26
3.6.	Resina de troca iônica	27
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1.	Materiais.....	30
4.1.1.	Matéria-prima	30
4.1.2.	Reagentes	30
4.1.3.	Equipamentos	31
4.2.	Métodos.....	31
4.2.1.	Caracterização da matéria-prima	33
4.2.2.	Ativação da resina e análise do teor volátil	35
4.2.3.	Processo de transesterificação	35
4.2.4.	Efeito do tempo na taxa de conversão	37

4.2.5. Planejamento experimental	37
Quantificação de ésteres etílicos obtidos por catálise heterogênea	38
4.2.6. Validação do planejamento experimental.....	40
4.2.7. Transesterificação de óleo de palma.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1. Caracterização da matéria-prima	41
5.1.1. Teor de ácidos graxos livres.....	41
5.1.2. Densidade e Viscosidade	41
5.1.3. Composição em ácidos graxos	43
5.1.4. Temperaturas de fusão e cristalização da matéria- prima.....	44
5.2. Análise do teor volátil da resina antes e depois da ativação	47
5.3. Efeito do tempo na taxa de conversão	47
5.4. Transesterificação e planejamento experimental	48
5.5. Validação do planejamento experimental.....	56
5.6. Transesterificação de óleo de palma.....	57
6. CONCLUSÃO	58
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	59
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1. INTRODUÇÃO

Os oleoquímicos são produtos químicos derivados de óleos e gorduras. Nos últimos anos estes vêm sendo avaliados como uma ótima alternativa para substituir produtos baseados no petróleo. O caso do biodiesel não é uma exceção. Segundo Visser *et al.* (2011) sua produção tem crescido exponencialmente em todo o mundo, especialmente em países com grandes programas ambiciosos na área agrícola.

O biodiesel como éster etílico é obtido principalmente por transesterificação dos triacilgliceróis provenientes de óleos vegetais. Para sua produção, o óleo de palma é especialmente atrativo como matéria-prima, pois é umas das oleaginosas mais econômicas do mundo dada a sua alta produtividade. Um hectare de terra rende de 4-5 toneladas métricas de óleo de palma (LYE e KIFLI, 2004). Além das vantagens econômicas, o uso de óleo de palma possui vantagens técnicas, embora o óleo apresente algumas dificuldades na manipulação e homogeneização durante o processo, o biodiesel produzido de óleo de palma possui propriedades físico-químicas muito semelhantes ao diesel de petróleo e é energeticamente mais eficiente em termos de balanço energético na relação saída/entrada de energia, em comparação a biodieseis produzidos a partir de outras matérias oleaginosas (soja, colza e mamona) (CÉSAR; BATALHA; ZOPELARI, 2013).

Atualmente, a técnica mais usada para a obtenção de ésteres etílicos por transesterificação é a catálise homogênea alcalina. Este processo permite altas conversões em curto tempo (THINNAKORN; TSCHEIKUNA, 2014). No entanto, a catálise heterogênea aplicando resina de troca aniônica mostra vantagens por sua alta atividade catalítica, facilidade na regeneração e diminuição da necessidade de purificação. Como catalisador heterogêneo, a resina de troca aniônica permite uma separação mais simples dos produtos e do catalisador e, também à reutilização do catalisador, o que possibilita um processo contínuo e o tratamento de efluentes residuais.

A pesar da boa atividade catalítica da resina aniônica relatada na literatura (SHIBASAKI-KITAWA *et al.* 2007; SHIBASAKI-KITAWA *et al.* 2011; REN *et al.*, 2012; HIRATA e MEIRELLES, 2014), para obter um bom rendimento é necessário controlar os parâmetros como a temperatura de reação, razão molar álcool : óleo,

intensidade de agitação, quantidade de óleo e quantidade de catalisador (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007). O critério para estabelecer esses parâmetros depende do tipo de matéria-prima, solvente e catalisador. Assim o objetivo deste trabalho foi investigar a conversão de oleína e óleo de palma a ésteres etílicos por catálise heterogênea utilizando resina de troca aniônica procurando obter os melhores parâmetros que permitam uma alta taxa de conversão para ésteres etílicos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi investigar a conversão de oleína e óleo de palma em ésteres etílicos por catálise heterogênea utilizando resina de troca aniônica Amberlyst A26 OH.

2.2. Objetivos específicos

Para tal, se propôs os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar a oleína e o óleo de palma;
- Investigar o efeito do tempo na taxa de conversão;
- Obter as melhores condições de temperatura, proporção catalisador:oleína, razão molar etanol:oleína, sobre a taxa de conversão para o tempo estabelecido de reação;
- Realizar um estudo comparativo da taxa de conversão com óleo de palma sob as melhores condições obtidas com a oleína de palma.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Éster Etílico

3.1.1. Desenvolvimento do éster etílico como biocombustível

Na procura de novos tipos de combustível, Rudolf Diesel (1858-1913), desenvolveu motor a diesel alimentado com óleo vegetal (óleo de amendoim). Após esta descoberta, muitos óleos foram investigados e usados diretamente como combustíveis (MA e HANNA, 1999).

A utilização dos óleos como combustível trouxe alguns problemas, como por exemplo, o alto custo em comparação ao diesel de petróleo, o *flash point* mais elevado, maior geração de depósitos de carvão, combustão incompleta, inconvenientes na injeção direta do motor, foram alguns, mas o problema maior foi a alta viscosidade. A alta viscosidade dos óleos causou obstrução de injetores e aglomeração de partículas (MURUGESAN *et al.*, 2009)

Para reduzir a viscosidade nos óleos vegetais foram propostos métodos que permitem obter a partir do óleo ésteres alquílicos de ácidos graxos. Estes métodos são: transesterificação, pirólise, diluição em combustível baseado no petróleo, e emulsificação. A transesterificação foi proposta em 1938 e na atualidade é o método mais usado (SCHWAB, BAGBY, FREEDMAN, 1987, *apud* ISSARIYAKUL e DALAI, 2014).

3.1.2. Definição de éster etílico e estrutura

Os ésteres etílicos são definidos como ésteres alquílicos de ácidos graxos, produzidos a partir da reação de triacilgliceróis e etanol contendo na sua cadeia o radical etil (Figura 1). As principais matérias-primas que podem ser usadas para a produção de ésteres etílicos, além dos óleos vegetais, são a gordura animal (ROMANO & SORICHETTI, 2011).

Atualmente, os ésteres etílicos são comumente usados como biodiesel em motores de ignição por compressão, mas o termo “biodiesel” aparece pela primeira vez apenas em 1988 (MA e HANNA, 1999). Dentre as vantagens do

biodiesel, em relação aos combustíveis fósseis, está a sua origem parcial ou completamente renovável, a sua maior biodegradabilidade, maior ponto de fulgor, menor teor de enxofre e redução na emissão de gases poluentes durante a combustão (MOSER, 2009).

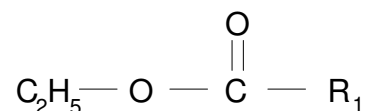


Figura 1. Representação química de éster etílico genérico
(R₁: cadeia longa de hidrocarbonetos saturados ou insaturados)

3.2. Óleo de Palma

O óleo de palma é obtido do mesocarpo do fruto de palmeira oleaginosa, comumente chamada palma (Figura 2). A palma pertence ao gênero *Elaeis*, a qual tem três espécies: *E. guineensis* (palmeira africana), *E. oleífera* (palmeira americana) e *E. odora*, sendo que esta última não é cultivada para uso industrial e tem pouca referencia na literatura. (CORLEY e TINKER, 2003).

O óleo de palma em estado bruto apresenta cor vermelha escuro devido a importante concentração de carotenoides (500 a 700ppm), possui um sabor “frutado” e a temperatura ambiente é sólido como consequência da sua composição química formada principalmente por ácidos graxos saturados como o ácido palmítico. No processo de industrialização o óleo de palma passa pelas etapas de refino que removem suas características iniciais de cor e sabor (JAMIE *et al.*, 2014; CORLEY e TINKER, 2003).

O óleo de palma atualmente está em primeiro lugar na produção mundial de óleos vegetais (USDA, 2015), sendo *Elaeis guineenses*, de origem africana (Golfo da Guiné), a mais importante neste setor (LAM e LEE, 2011). Na Figura 3 apresentam-se os principais óleos vegetais produzidos no mundo nos últimos cinco anos, tendo todos uma tendência crescente, sendo que nesse período o óleo de palma registrou um aumento de 24 %.

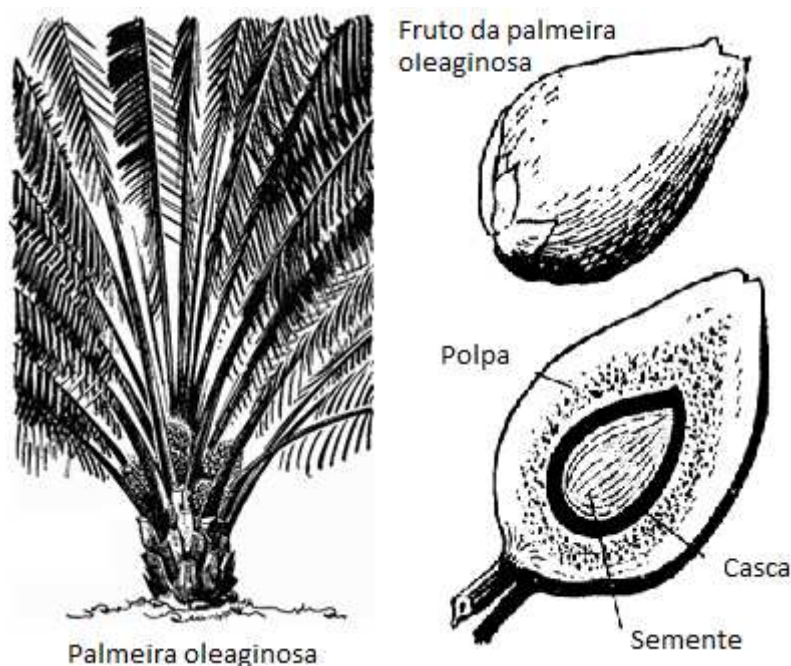


Figura 2. Palmeira oleaginosa, fruto e partes do fruto (FAO, 2015)

O principal produtor mundial de óleo de palma é a Malásia (Figura 4, chegando a produzir até outubro de 2015, 3500 mil toneladas métricas (TM) de óleo de palma, muito mais que outros países como Indonésia e Tailândia (21000 mil MT e 2200 mil MT, respectivamente) (USDA, 2015). A produção de óleo de palma é muito lucrativa, pois o rendimento de óleo por hectare cultivado é maior em relação aos outros cultivos (Tabela 1). Com 5% a menos das plantações de palma em 2007, se conseguiu fornecer 25 % das gorduras globais (LAM *et al.*, 2009 *apud* LAM e LEE, 2011). Em 2011, o Brasil estava em 14º lugar no ranking de área plantada e no 10º na produção de óleo de palma, com 0,5% da oferta mundial, tendo uma tendência crescente (VILLELA *et al.* 2014).

O principal destino do óleo de palma é para uso alimentar (80 %), e em menor quantidade (20%), de maneira equitativa, se distribui para a produção de bicomcombustíveis e para a indústria química (SAMPAIO, 2011).

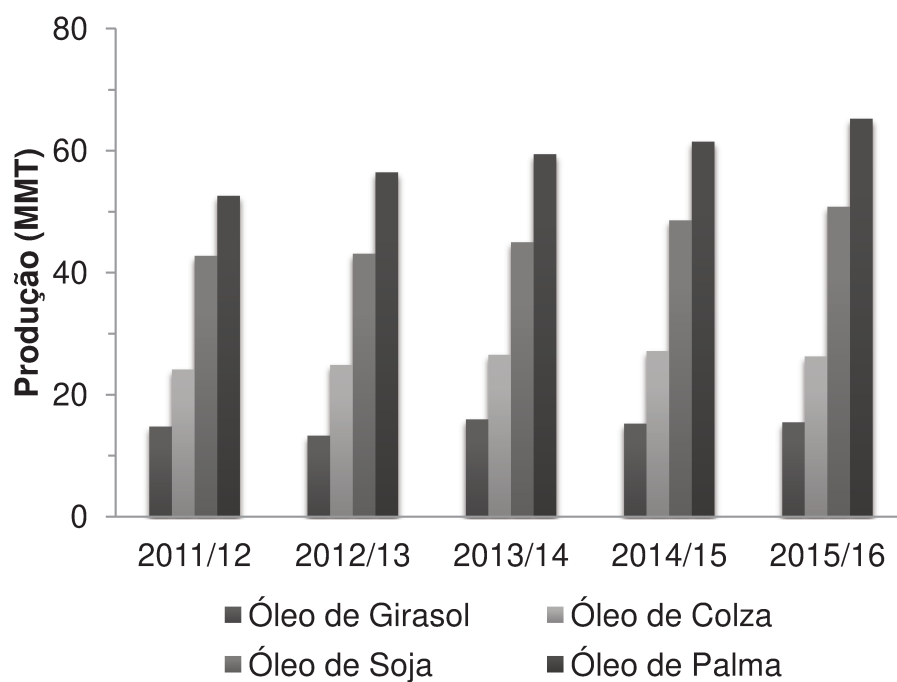


Figura 3. Produção mundial dos principais óleos vegetais (USDA, 2015)

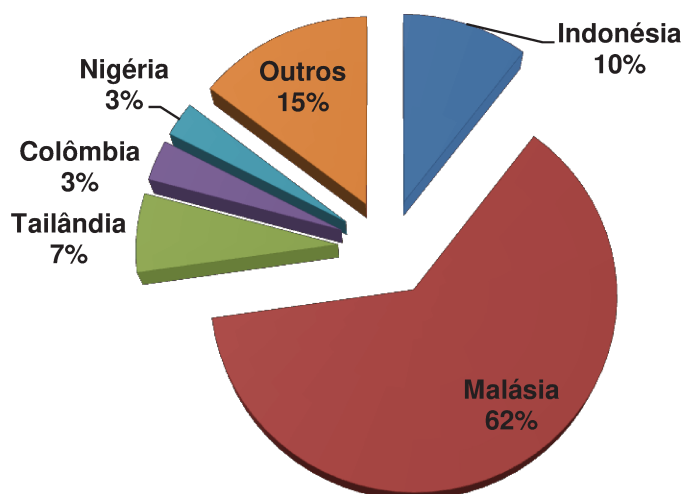


Figura 4. Produção mundial de óleo de palma em 2015 (USDA, 2015)

Tabela 1. Rendimento e áreas cultivadas de óleos comestíveis no mundo

Óleo	Rendimento médio de óleo (Tonelada/ha/ano)	Área cultivada (Milhões de hectares)	% Total de área cultivada
Soja	0,40	94,15	42,52
Girassol	0,46	23,91	10,80
Canola	0,68	27,22	12,29
Palma	3,62	10,55	4,76

Fonte: LAM e LEE (2011)

Tabela 2. Características do óleo de palma e suas frações

	Óleo de palma		
	Óleo de palma	Oleína	Estearina
Ponto de amolecimento (°C)	31,0-38,0	19,0-24,0	44,0-56,0
Densidade de 50 /25°C	0,892-0,893	0,909-0,903	-
Densidade de 60 /25°C	-	-	0,882-0,891
Índice de Iodo	51,0-55,0	51,0-61,0	22,0-49,0
Índice de saponificação	190-202	194-202	193-206
Ponto de névoa (°C)	-	6,0-12,0	-
Matéria Insaponificável (%)	-	-	0,1-1,0
Conteúdo sólido (NMR)(%) a:			
10°C	47-56	28-52	54-91
20°C	20-27	3-9	31-87
30°C	6-11	0	16-74
40°C	1-6	-	7-57
50°C	-	-	0-40
Composição em ácidos graxos (%)			
Mirístico (C14:0)	1-1,5	1-1,5	1-2
Palmitico (C16:0)	42-47	38-42	47-74
Estearico (C18:0)	4-5	4-5	4-6
Oleico (C18:1)	37-41	40-44	16-37
Linoleico (C18:2)	9-11	10-13	3-10

Fonte: O'BRIEN (2004)

3.2.1. Oleína de Palma

Segundo a FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), a oleína de palma é a fração líquida obtida do fracionamento do óleo de palma.

Na atualidade a oleína é utilizada principalmente para fritar e na panificação devido a sua alta estabilidade térmica (LEE e OFORI-BOATENG, 2013).

Durante o fracionamento, os triacilgliceróis contendo o ácido graxo palmítico tendem a migrar para a fração estearina. Na oleína o teor de ácidos graxos em geral tende a ser similar ao de óleo de palma, sendo que a diferença principal entre eles que a oleína é líquida à temperatura ambiente. Na Tabela 2, as principais características físico-químicas do óleo de palma, oleína e estearina são apresentadas O'BRIEN (2004).

3.3. Etanol

O álcool mais usado a nível industrial para transesterificação é o metanol. Embora o etanol seja mais caro, ele apresenta alguns benefícios técnicos e ambientais. O etanol tem maior miscibilidade com óleos vegetais que o metanol, o que permite melhor contato na etapa de reação. Tem baixa toxicidade, pois é produzido a partir de fontes renováveis, e na reação com óleos vegetais na presença de um catalisador produz ésteres etílicos de ácidos graxos com propriedades físico-químicas semelhantes aos combustíveis de motor (ENCINAR *et.al.*, 2002; STAMENKOVIC, VELICKOVIC, VELJKOVIC, 2011).

3.4. Ésteres etílicos a partir de óleo e oleína de palma

A primeira vez que os ésteres etílicos de óleo de palma foram usados como combustível, foi em 1938, para movimentar um ônibus urbano que viajou de Bruxelas a Louvain (MA e HANNA, 1999). A importância do óleo de palma na indústria de biocombustível acrescentou-se de tal maneira, que já no ano de 2012, no mundo foram utilizadas 5,6 milhões de toneladas de óleo de palma para produzir biocombustível (PAKIAM, 2013 *apud* VILLELA, 2014).

Na América Latina, a palma ainda não é a principal matéria-prima para a produção de biodiesel. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo em 2013, mas o uso do óleo de palma como matéria prima para a produção de biodiesel foi de só 0,18% a partir de cultivos que representam apenas 0,34 % do total de hectares de terras que teoricamente são destinadas para o plantio no país (MDA, 2013).

A legislação brasileira mediante o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu desde 2005 a inclusão obrigatória e gradual da mistura de biodiesel ao óleo diesel. Em 2014, este percentual chegou a 7%.

No caso da produção de biodiesel a partir de oleína, esta não é muito comum na indústria, já que representa só 1% da matéria-prima para a produção de biodiesel de óleo de palma. Na Figura 5, mostra-se que entre as principais matérias-primas para a produção de biodiesel de óleo de palma está o óleo de palma refinado, branqueado e desodorizado (Refined, *bleached, and deodorized palm oil*-RBDPO), o óleo de palma bruto (*Crude palm oil* -CPO) e ácido graxo destilado de palma (*Palm fatty acid distillate*- PFAD). Em menores proporções são usados óleo de palmiste refinado (Refined *palm kernel oil* -RPKO), óleo de palmiste (*palm kernel*-PKO), entre outros.

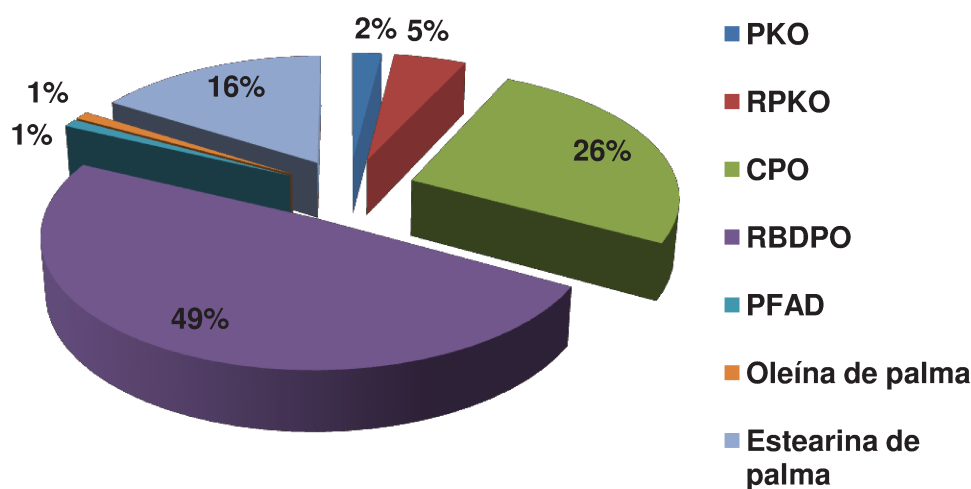


Figura 5. Quota global de matéria-prima utilizada para biodiesel de palma em 2010 (LEE e OFORI-BOATENG, 2013).

3.5. Produção de éster etílico por transesterificação

Na reação de transesterificação para a produção de biodiesel, o éster glicérico (triacilglicerol) é transformado em éster alquílico pelo intercâmbio da proporção alcoxi com a intervenção de um catalisador que acelera consideravelmente o ajuste do equilíbrio (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; ROMANO e SORICHETTI, 2011; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007).

A Figura 6 apresenta o esquema geral da reação cuja relação estequiométrica é 1 mol de triacilglicerol para 3 moles de álcool, gerando 3 moles de ésteres alquílicos e 1 mol de glicerina. Em geral emprega-se excedente de álcool para elevar o rendimento em ésteres, deslocando o equilíbrio reacional na direção dos produtos, já que se trata de uma reação reversível.

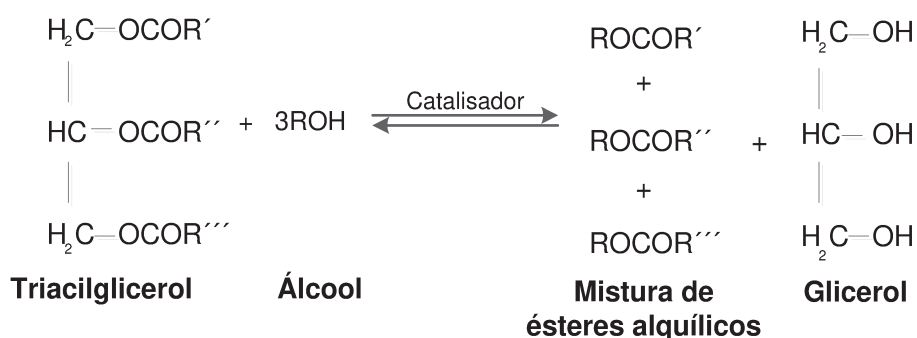


Figura 6. Esquema generalizado do processo de transesterificação de óleo

O processo global da transesterificação é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, em que mono e um diacilgliceróis são produtos intermediários como mostrado na Figura 7. A cinética da transesterificação dos óleos vegetais é regida pelo princípio de Le Chatelier (LEDO, 2007).

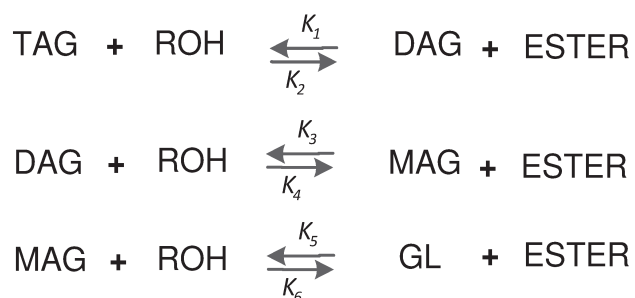


Figura 7. Etapas de reação da transesterificação para produção de ésteres etílicos a partir de triacilgliceróis (TAGs): K= constante de reação; DAG = diacilglicerol; MAG= monoacilglicerol ; GL = glicerol; ROH = Álcool.
Fonte: HABAKI; HAYASHI; EGASHIRA (2014)

Os parâmetros mais importantes no processo de produção de ésteres etílicos por transesterificação são: temperatura de reação, razão molar álcool: óleo, intensidade de agitação, quantidade de óleo, quantidade de catalisador (MARCHETTI, MIGUEL, ERRAZU, 2007). Estes parâmetros devem ser ajustados para cada sistema óleo/álcool com o objetivo de não gerar alterações ou consequências desfavoráveis no produto e na taxa de conversão. Na Tabela 3 uma síntese da influência dos parâmetros antes mencionados é apresentada.

Tabela 3. Parâmetros de reação e sua influência no processo de produção de ésteres etílicos

Parâmetros	Descrição
Temperatura e tempo de reação	Temperaturas elevadas permitem conversões em menor tempo ¹
Razão molar álcool: óleo	O excesso de álcool aumenta a solubilidade da glicerina, o que dificulta a separação glicerina éster alquílico ^{1, 2}
Intensidade de agitação	Após a homogeneização do sistema; uma agitação vigorosa pode causar dispersão das gotículas de glicerol, dificultando a posterior separação. ¹
Proporção catalisador-óleo	Altas ou excessivas quantidades de catalisador permitem melhores conversões, mas provocam formação de sabões e emulsificação da mistura. ³

Fonte: ¹Ledo(2007);²Romano e Sorichetti (2011); ³Martinez; Sanchez; Suarez(2007).

3.5.1. Vias catalíticas para a transesterificação de óleo vegetais

a) Catálise Homogênea

A catálise homogênea pode ser empregada nas formas alcalina, ácida ou enzimática (AVELLANEDA, 2010), como descrita a seguir.

- **Catálise alcalina**

É o processo mais utilizado na indústria, pois tem elevados rendimentos em intervalos curtos de tempo, menor custo do catalisador, pouca corrosão e uma quantidade menor de álcool quando comparado à catálise ácida. Por outro lado, o processo com catálise alcalina é muito exigente com o conteúdo de água e de ácidos graxos livres presentes no óleo. Para a catálise alcalina se utilizam-se as

bases fortes como hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), metóxido de sódio (NaOCH₃) e metóxido de potássio (KOCH₃).

- **Catálise ácida**

É recomendada para óleos com alto conteúdo de ácidos graxos livres como o óleo de palma ou os óleos residuais. As desvantagens são que precisam de temperaturas e pressões altas e um maior conteúdo de álcool. Para a catálise ácida utiliza-se o ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido sulfônico e o ácido clorídrico.

- **Catálise enzimática**

Geralmente são usadas lipases. Neste processo as enzimas podem ser reutilizadas e o glicerol é facilmente eliminado. A catálise enzimática é relativamente mais cara que os processos convencionais (catálise ácida ou básica) e uma desvantagem é a inativação das enzimas que pode ser causada pelo álcool. (AVELLANEDA, 2010).

- b) Catálise heterogênea**

Diferentemente da catálise homogênea, na catálise heterogênea não acontece grandes formações de sabão, possibilita uma separação mais simples dos produtos e do catalisador, diminuindo a necessidade de purificação e permite tratamento de efluentes residuais convertendo-se em sustentável do ponto de vista ambiental. Do ponto de vista tecnológico, se diferencia das outras vias catalíticas por permitir a reutilização do catalisador, o que possibilita tornar o processo contínuo. Durante o processo de transesterificação, é necessário baixo teor de catalisador heterogêneo para a reação e os reatores são simples.

As desvantagens são o elevado custo e os requerimentos especiais de temperatura e pressão (AVELLANEDA, 2010). Atualmente não é aplicado a nível industrial.

3.6. Resina de troca iônica

A resina de troca iônica é definida como uma matriz tridimensional de polímero orgânico insolúvel que contém grupos funcionais fixos (GERRA; ROMAGOSA, 1974). E estas cargas fixas à matriz (co-íons) são neutralizadas de

maneira covalente por íons móveis intercambiáveis de sinal oposto presente na solução (contra-íons) (BERK, 2009).

No processo de troca iônica, os contra-íons estão presentes tanto na resina quanto na solução, em concentrações que podem ser variáveis. Segundo Helfferich (1962 *apud* CREN, 2005), a capacidade da resina depende dos seguintes fatores:

- A natureza da força que liga o contra-íon à estrutura da resina;
- A concentração do contra-íon em ambas as fases;
- A carga do íon em ambas as fases;
- O tamanho dos contra-íons em ambas as fases;
- Acessibilidade aos poros, que dependem do *swelling* (encharcamento) e *crosslinking* da resina;
- Efeito da solubilidade, associado ao solvente utilizado.

Podem-se classificar as resinas de troca iônica em dois tipos: aniônicas, catiônicas. As duas primeiras, por sua vez se dividem em fortes e fracas segundo a força que o co-íons tende-se dissociar completamente ou não.

Resina de troca catiônica

A resina de troca catiônica contém grupos polares aniônicos fixados na matriz. As resinas catiônicas fortes geralmente contêm ácido sulfúrico ligado a matriz e a resina catiônica fraca, o grupo carboxila e fosfórico (CREN, 2005).

Resina de troca aniônica

Por outro lado, a resina de troca aniônica contém como co-íons grupos catiônicos (Figura 8). A resina de troca aniônica forte contém amônio quaternário e a resina aniônica fraca grupo amino (CREN, 2005).

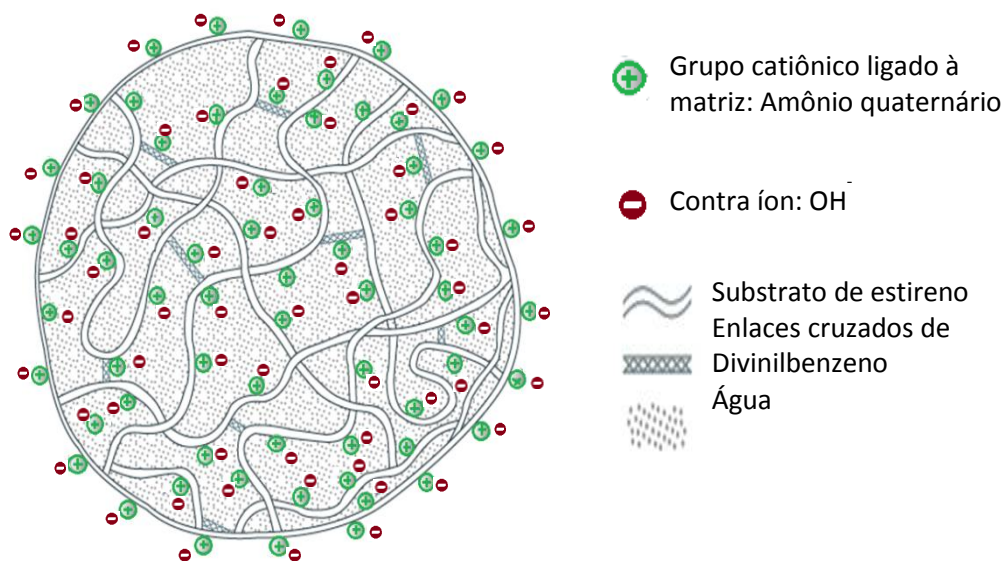


Figura 8. Estrutura de resina de troca aniônica com amônio quaternário

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (EXTRA-E) da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp.

4.1. Materiais

4.1.1. Matéria-prima

A oleína e o óleo de palma refinados empregados neste trabalho foram fornecidos pela empresa Agropalma S/A (Brasil). Segundo as especificações da empresa Agropalma S/A o ponto nevoa da oleína foi de 2.2 °C. A matéria-prima foi conservada longe do calor, umidade e luz.

4.1.2. Reagentes

a) Resina de troca aniônica

A resina de troca aniônica Amberlyst A26 OH (Rohm & Haas) foi escolhida para ser utilizada como catalisador na reação de transesterificação da oleína e do óleo de palma.

A resina aniônica Amberlyst A26 OH é uma base forte, formada por uma matriz polimérica baseada em estireno reticulado com um copolímero de divinilbenzeno contendo amônio quaternário como sitio ativo. As características da resina são fornecidas na Tabela 4.

Tabela 4- Características da resina Amberlyst A26 OH (Rohm & Haas)

Características	Descrição
Grupo Funcional	Amônio Quaternário $RCH_2N(CH_3)_3OH^+$
Área superficial (m ² /g)	30
Tamanho de poro (Å)	290
Tamanho da partícula (mm)	0.56-0,70
Concentração de sítios ativos (eq/L)	> 80
Capacidade de retenção de umidade	66-75% (na forma de OH)

b) Álcool

O álcool utilizado neste trabalho foi o etanol ($\geq 99,9\%$) da Merck (Alemanha). O etanol foi escolhido devido sua baixa toxicidade, ser derivado de fontes renováveis, ser biodegradável e porque o Brasil é autossuficiente na sua produção. Este conjunto de características podem representar vantagens a nível técnico, ambiental e econômico.

4.1.3. Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados foram:

- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (Shimadzu - modelo LC20AT)
- Cromatógrafo gasoso capilar (Agilent - modelo 68650 Series GC System);
- Densímetro (Anton Paar – modelo DMA 4500);
- Viscosímetro (Anton Paar – modelo Micro viscosímetro AMVn);
- Banho termostático digital (Cole Palmer, Modelo 12101-55);
- Calorímetro Exploratório Diferencial DSC (Perkin Elmer DSC 8500, EUA);
- Titulador automático com software Tiamo (Metrohm – modelo 808 Titrand)
- Estufa com circulação e renovação de ar (MARCONI – modelo MA 035)
- Evaporador rotativo (Marconi – modelo MA-120)
- Balança analítica eletrônica (Swissmade Precisa– Modelo XT220A)
- Balança micro analítica (Perkin Elmer 650, EUA).

4.2. Métodos

Na Figura 6, apresenta-se a sequência de etapas que foram desenvolvidas na execução do projeto.

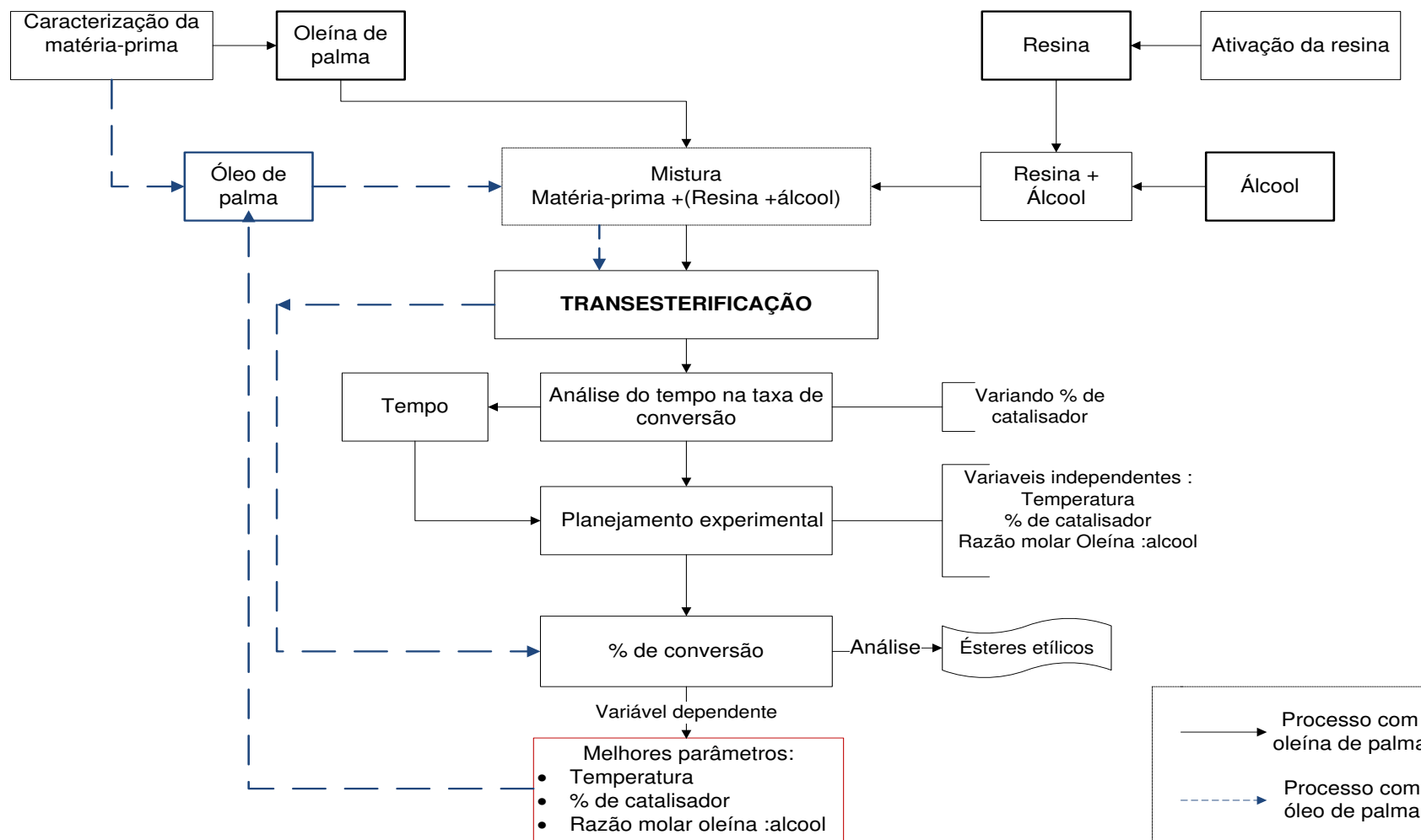


Figura 9. Fluxograma dos experimentos realizados

4.2.1. Caracterização da matéria-prima

Na caracterização da oleína e do óleo de palma foi determinado teor de ácidos graxos livres, viscosidade, densidade, ponto de névoa e de fusão e composição em ácidos graxos:

4.2.1.1. Teor de ácidos graxos livres: O Teor de ácidos graxos livres expressos em ácido oléico foi determinado em triplicata, usando a metodologia 2.201 da IUPAC (1987) adaptada. A titulação foi realizada em um titulador automático (Metrohm – modelo 808 Titrand) acoplado ao software TIAMO. Utilizou-se como branco a solução de éter etílico e álcool etílico 95%. Cerca de 2,0 g de amostra foi dissolvida na solução de éter etílico e álcool etílico e foi titulada com solução alcoólica padronizada de NaOH 0,035 N. A solução de NaOH foi padronizada antes das análises com biftalato de potássio.

A concentração mássica de ácidos graxos livres ($100 * AG_L$), expressa em ácido oléico, foi calculada segundo a equação 4.1:

$$100 * AG_L = \frac{(V - V_b) * MM_{ac} * N_{NaOH}}{w * 10} \quad (4.1)$$

Onde:

AG_L : Teor de ácidos graxos livres (g de ácidos graxos livres/g de solução)

V : Volume gasto da amostra [mL]

V_b : Volume gasto do branco [mL]

MM_{ac} : Massa molar do ácido [g/mol]

N_{NaOH} : Normalidade de NaOH

w : Peso da amostra [g]

4.2.1.2. Densidade e Viscosidade: Os dados de densidade e viscosidade foram obtidos em um densímetro (Anton Paar – modelo DMA 4500) e um viscosímetro (Anton Paar – modelo Micro viscosímetro AMVn). A densidade e viscosidade da oleína foram medidas nas temperaturas de 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C. Por outro lado, dado que o óleo de palma é semi sólido a temperatura

ambiente, as medidas foram realizadas a partir de, e também nas temperaturas de 40°C, 50°C, 60°C, 70°C. As avaliações foram feitas em triplicata.

4.2.1.3. Composição de ácidos graxos e cálculo da massa molar das matérias-primas: A composição em ácidos graxos das matérias-primas foi determinada de acordo com o método oficial Ce 1-62 da AOCS (2009). A análise cromatográfica foi feita em um cromatógrafo gasoso capilar - CGC Agilent 68650 Series GC System com coluna capilar DB – 23 Agilent (50 % cyanopropil – metilpolisiloxano), de 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm. O gás de arraste utilizado foi hélio, com volume de injeção igual a 1 µL e vazão de 1 mL·min⁻¹, a temperatura de injeção foi de 250 °C e a temperatura do detector de 280 °C. A temperatura da coluna foi 110 °C nos primeiros 5 minutos. Após isso, houve um aumento até 215 °C (5 °C/min), permanecendo por 24 minutos nesta temperatura. Os ésteres foram identificados por comparação com os tempos de retenção do padrão injetado e foram normalizados em área.

O cálculo da massa molar média do óleo e oleína de palma foram feito com base na provável composição em triacilgliceróis. Esta provável composição em triacilglicerídios foi determinada usando a metodologia estatística sugerida por Antoniosi Filho *et al.* (1995) usando o programa MatLab® 7.

4.2.1.4. Temperaturas de fusão e cristalização: O procedimento foi feito baseado na metodologia de Nassu e Gonçalves (1994), usando um Calorímetro Exploratório Diferencial DSC (Perkin Elmer DSC 8500, EUA). Pesou-se de 3 a 5 mg de matéria-prima em uma balança micro analítica (Perkin Elmer 650, EUA). Usaram-se cadinhos de alumínio para as amostras (Perkin Elmer 650, EUA). As análises foram realizadas em triplicata para a faixa de temperatura de -50°C a 80°C, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C·min⁻¹. As amostras foram aquecidas a 80°C e permaneceram nesta temperatura por 5 min. Posteriormente as amostras foram resfriadas a -50°C na taxa especificada e deixadas nesta temperatura por 5 min. Depois do resfriamento, as amostras foram aquecidas até atingir os 80 °C. As temperaturas de fusão foram avaliadas na segunda rampa de aquecimento e as temperaturas de cristalização, na rampa de resfriamento. As áreas dos picos, relacionadas às entalpias das transições, foram calculadas por integração utilizando o software Pyris Analyser. As temperaturas de fusão foram obtidas pela

temperatura de pico da última transição ocorrida no aquecimento e a temperatura de cristalização obtida pela temperatura de pico da primeira transição na curva de resfriamento. As temperaturas de pico foram utilizadas devido à característica dos picos obtidos: largos e não definidos, seguindo a estratégia de outros autores na literatura (ZALIHA et. al., 2003; NASSU e GONÇALVES, 1994).

4.2.2. Ativação da resina e análise do teor volátil

A resina foi ativada por meio da lavagem em álcool etílico em uma coluna de vidro encamisada (dimensões 63,0 cm x diâmetro externo 5,4 cm/diâmetro interno 2,6 cm). Utilizou-se 5 m³ de etanol por m³ de resina a uma vazão de 2 volumes leito/hora. Antes e depois da ativação foi medido o teor volátil da resina, já que os cálculos de porcentagem de resina são baseados na resina “seca”.

A determinação do teor total de voláteis foi realizada por triplicata, pelo método gravimétrico. Pesou-se cerca de 1g de amostra e colocou-se em estufa de circulação (Marconi – modelo MA035) a 110°C por 14 horas ou até o peso permanecer constante. Os cálculos foram obtidos mediante as equações a seguir:

$$T_V = 100 * w_v \quad (4.2)$$

$$w_v = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \quad (4.3)$$

T_V = Teor total de voláteis (%)

w_v = Fração mássica de voláteis total (g voláteis total/g solução)

m_i = Massa inicial de amostra (g)

m_f = Massa de amostra após da secagem (g)

4.2.3. Processo de transesterificação

Transesterificação por catálise homogênea: Para o processo de obtenção de ésteres etílicos por catálise homogênea utilizou-se como catalisador hidróxido de sódio (NaOH, 0.5% m/m em relação a massa de óleo) aplicando uma modificação à metodologia de Dias; Alvim-Ferraz e Almeida (2008). O tempo de reação foi estabelecido para 3 h e a temperatura empregada foi de 60°C. A reação foi realizada

em um reator de vidro de 100 mL, encamisado e acoplado a um banho termostaticado para controle da temperatura. O reator foi colocado sobre uma placa de agitação magnética e agitado com um agitador a uma velocidade de 400 rpm.

Para a purificação do biodiesel, o produto da transesterificação foi lavado com água destilada (50% v/v do produto da reação) a 60°C. O processo de secagem do biodiesel foi realizado pela filtração com sulfato de magnésio. A desacidificação foi feita com a resina de troca aniônica Amberlyst A26 OH (45% m/m). Antes do processo de desacidificação, a resina foi lavada com etanol para a remoção de água. O etanol presente no biodiesel após desacidificação, foi retirado por evaporação a 50°C em rota-evaporador (Marconi, MA-120, Brasil) sob pressão reduzida de 600 mmHg (Bomba Marconi, MA-057-13, Brasil) por uma hora.

O biodiesel obtido por catalise homogênea foi utilizado para a construção da curva de calibração da cromatografia por exclusão de tamanho, que permitiu quantificar a conversão do óleo vegetal a ésteres etílicos.

Transesterificação por catálise heterogênea: Para o processo de transesterificação por catálise heterogênea utilizou-se um reator de 100 mL, o qual foi colocado sobre uma placa de agitação magnética com um agitador magnético suspenso a 400 rpm e um termômetro para monitorar a temperatura. No reator foram colocados a resina Amberlyst A26 OH e o etanol anidro, sob agitação por 15 minutos e, posteriormente, foi adicionada a oleína ou óleo de palma. A temperatura foi mantida constante durante cada experimento por banho termostático, e esta variou de acordo com o estabelecido no planejamento. A Figura 10 apresenta um esquema do processo e os equipamentos principais utilizados na transesterificação por catálise heterogênea.

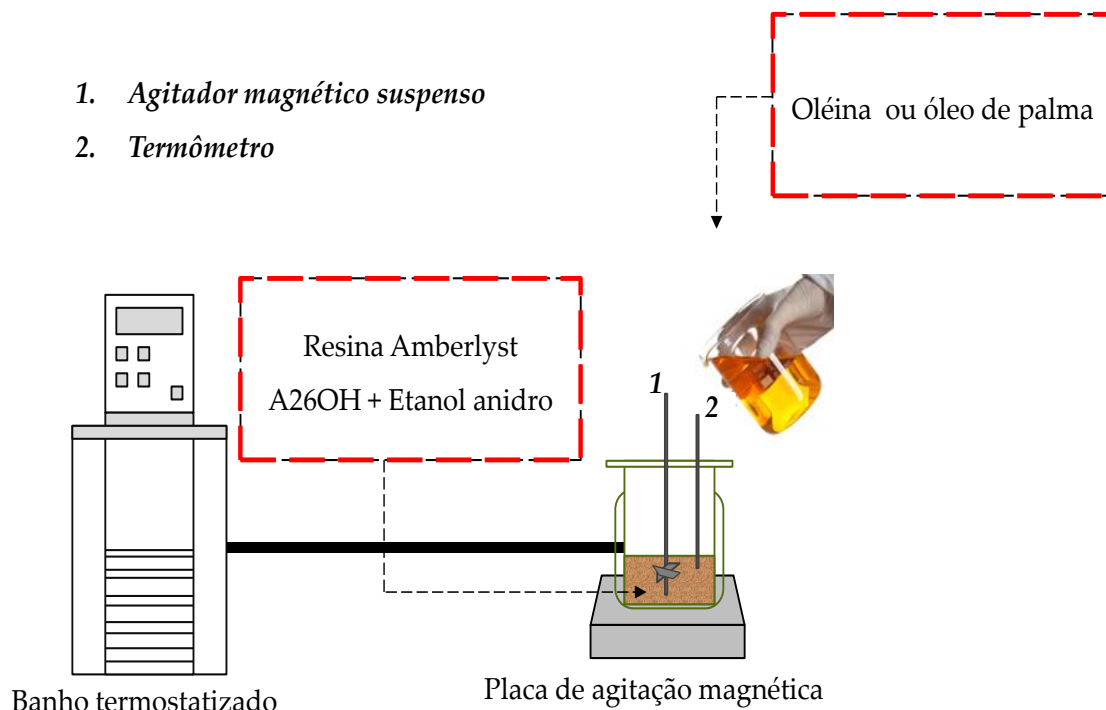


Figura 10. Esquema do processo de transesterificação por catálise heterogênea

4.2.4. Efeito do tempo na taxa de conversão

Para o estudo do tempo na conversão foram realizados experimentos preliminares de transesterificação sob condições fixas de temperatura (45°C), velocidade de agitação (400 rpm), razão molar oleína: etanol (1:9) a um tempo máximo de 12 h. Variou-se a porcentagem de catalisador (6 e 10 % em relação a massa da oleína). Estas condições utilizadas foram baseadas nas experiências de Hirata e Meirelles (2014). As amostras foram retiradas a cada 2 h para serem analisadas.

4.2.5. Planejamento experimental

Através do planejamento experimental, para o qual há 3 níveis e 2 pontos axiais para cada fator estudado (Tabela 5), foram analisados os efeitos da temperatura, da porcentagem de catalisador e da razão molar oleína : etanol sobre a taxa de conversão. O planejamento experimental proposto é o delineamento composto central rotacional (DCCR) (

Tabela 6), com 14 experimentos e 3 pontos centrais. O tempo de reação foi estabelecido segundo os resultados obtidos no item 4.2.4.

Tabela 5- Níveis codificados das variáveis independentes

Fatores	Níveis				
	-1,68	-1	0	1	1,68
Temperatura (°C)	38,2	45	55	65	71,8
Porcentagem de catalisador (%)	4,64	6	8	10	11,36
Razão molar oleína : etanol	1:3,44	1:4,8	1:6,8	1:8,8	1: 10,16

Tabela 6 - Planejamento composto central (DCCR)

Ensaio	Temperatura (°C)	Porcentagem de catalisador (%)	Razão molar oleína : etanol
1	45	6	5
2	65	6	5
3	45	10	5
4	65	10	5
5	45	6	9
6	65	6	9
7	45	10	9
8	65	10	9
9	38,2	8	7
10	71,8	8	7
11	55	4,64	7
12	55	11,36	7
13	55	8	3,44
14	55	8	10,16
15 (C)	55	8	7
16 (C)	55	8	7
17 (C)	55	8	7

Quantificação de ésteres etílicos obtidos por catálise heterogênea

Após o desenvolvimento dos experimentos quantificou-se os ésteres etílicos produzidos para o qual foi adotado o método de cromatografia por exclusão de tamanho HPSEC, aplicando a metodologia proposta por Aryee *et al.*, (2011), utilizando-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC Shimadzu - modelo LC20AT).

A fase móvel foi composta pelo reagente tolueno e 0,25 % (v/v) de ácido acético com um fluxo de 1 mL/min a 40 °C. Para a preparação de amostras foram diluídas 100 mg do produto da transesterificação em 10 mL de tolueno. A

identificação dos componentes foi feita de acordo com o tempo de retenção de cada composto (Figura 11). Os resultados foram calculados através de uma curva de calibração que relaciona as áreas dos picos e a concentração de cada componente.

Para a curva de calibração foi utilizada uma mistura proporções iguais de etanol, óleo ou oleína de palma de palma e ésteres etílicos. As concentrações usadas na curva padrão variaram de 1 mg/mL a 10 mg/mL.

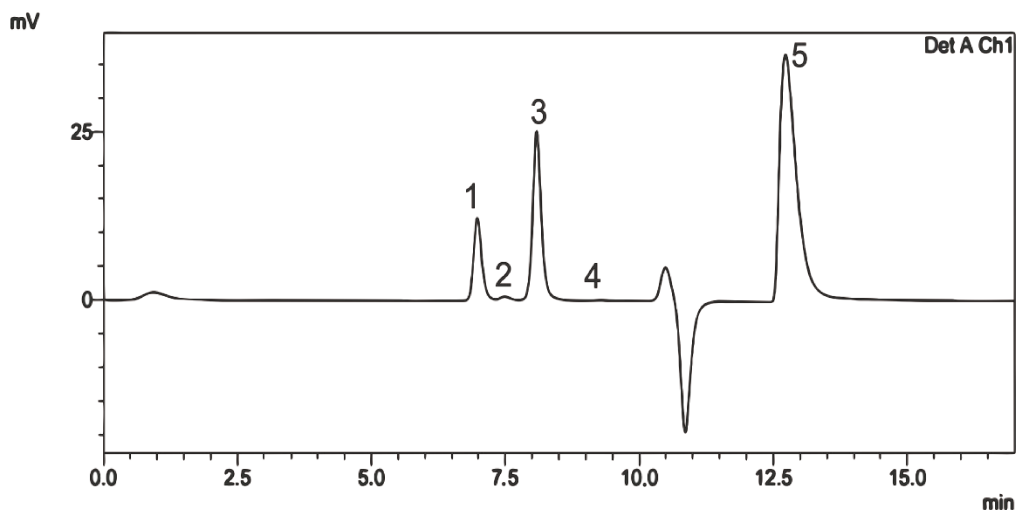


Figura 11. Cromatograma para quantificação dos compostos na reação de transesterificação de oleína de palma (1 = TAG, 2 = DAG, 3 = Éster Etílico, 4 = MAG e 5 = etanol).

A curva de calibração proporcionou uma equação linear que representa a relação entre a concentração de cada composto e a área correspondente no cromatograma. A concentração dos compostos foi calculada de acordo com a equação da reta obtida pela curva de calibração para cada sistema (oleína de palma-etanol-ésteres etílicos ou óleo de palma-etanol-ésteres etílico). A qualidade da curva foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2).

A porcentagem de conversão foi obtida através da equação 4.4, que relaciona a quantidade de ésteres etílicos produzido por massa de óleo utilizado na transesterificação.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{massa dos ésteres etílicos (g)}}{\text{massa inicial do óleo (g)}} * 100 \quad (4.4)$$

4.2.6. Validação do planejamento experimental

Para a validação do planejamento experimental foi realizada a transesterificação com oleína de palma em triplicata sob as melhores condições obtidas do planejamento experimental aplicado.

4.2.7. Transesterificação de óleo de palma

Como última etapa deste trabalho foi feita a comparação entre os rendimentos obtidos para a oleína e o óleo de palma nas condições pré-estabelecidas. Para a transesterificação do óleo de palma foi utilizada a melhor condição obtida no planejamento experimental para a oleína de palma.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização da matéria-prima

5.1.1. Teor de ácidos graxos livres

Os valores obtidos no óleo de palma e na oleína para o teor de ácidos graxos livres expressos em ácido palmítico foram de 0,1037% e 0,0602 %, respectivamente (e 0,1142 % e 0,0663% respectivamente expressos em ácido oléico), valores que concordam com a legislação brasileira, a qual estabelece para óleos e gorduras refinados um máximo de 0,3%, expresso no ácido oléico (ANVISA, 2005). A presença excessiva de ácidos graxos livres no óleo causa a oxidação e diminui a vida em prateleira (NAWAR, 1996). Por outro lado, na transesterificação o conteúdo de ácidos graxos livres pode dificultar a reação e assim diminuir a conversão (ROMANO e SORICHETTI, 2011).

5.1.2. Densidade e Viscosidade

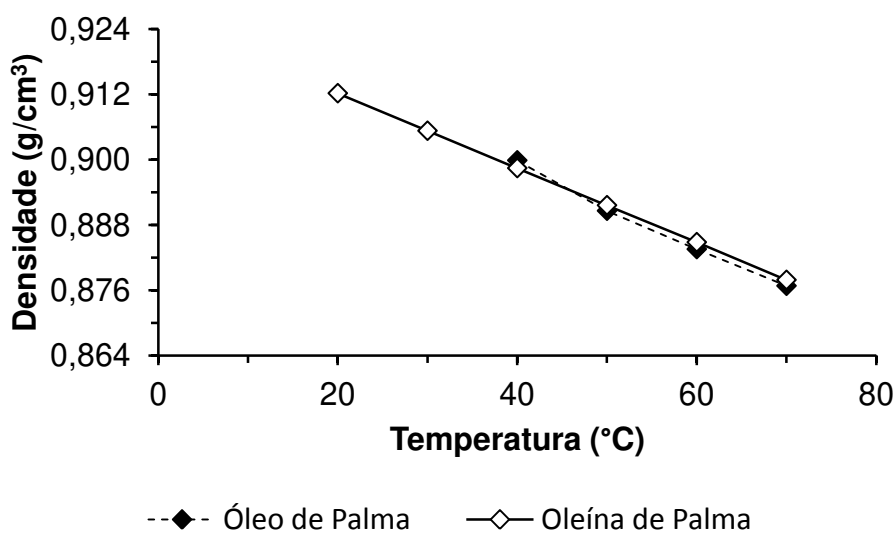
Darnoko e Cheryan (2000) recomendam realizar o processo de transesterificação com óleo de palma, a 50°C ou temperaturas mais elevadas, porque a alta viscosidade do óleo pode causar problemas no processo de bombeamento e agitação.

Na Tabela 7 e Figura 10 observa-se que o comportamento da densidade e viscosidade para o óleo e oleína de palma são muito similares a partir de 40°C. Não se realizaram medidas a temperaturas menores porque o equipamento é exclusivo para amostras totalmente líquidas. Os desvios padrões para as medidas de densidade não foram reportados porque seus valores foram muito baixos, assegurando a precisão dessa medida pelo equipamento.

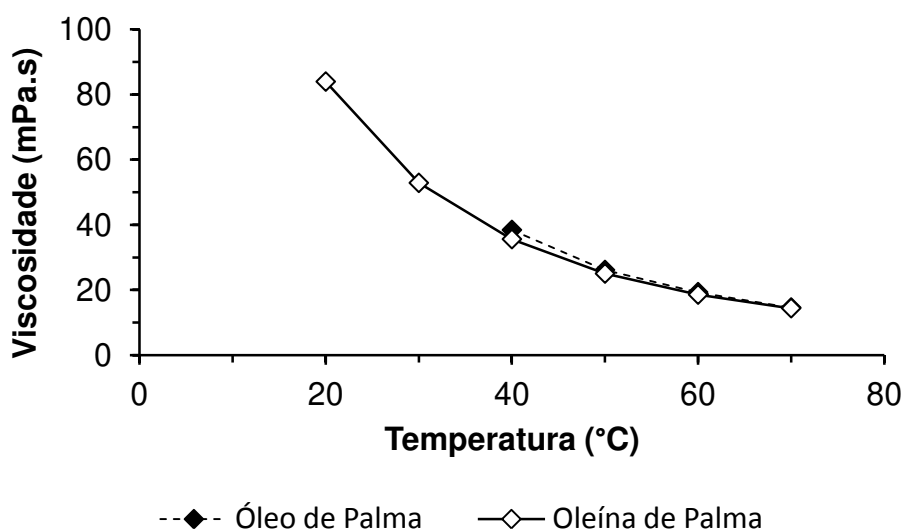
Embora o óleo e a oleína de palma possuam composição em ácidos graxos muito similares, o que define o comportamento diferente da viscosidade com a temperatura é a conformação dos triacilgliceróis e seu grau de saturação.

A 40°C a oleína e o óleo de palma apresentam uma viscosidade muito parecida com os óleos de colza e canola (TALEBIAN-KIAKALAIEH, AMIN e

MAZAHERI, 2013). As temperaturas menores, a viscosidade e densidade do óleo de palma, pode-se comparar os de outras de gorduras como sebo bovino e óleo de rícino (LEE e OFORI-BOATENG, 2013; O'BRIEN, 2004).



(a)



(b)

Figura 12. Densidade (a) e viscosidade (b) de óleo e oleína de palma em função da temperatura

Tabela 7. Viscosidade e densidade das matérias primas a diferentes temperaturas

Temperatura		Viscosidade dinâmica 80°[mPa.s]	Densidade [g/cm ³]
Oleína de Palma	20°C	83,93 ± 0,13	0,9122
	30°C	52,85 ± 0,04	0,9053
	40°C	35,58 ± 0,02	0,8984
	50°C	25,01 ± 0,03	0,8916
	60°C	18,55 ± 0,07	0,8848
	70°C	14,39 ± 0,05	0,8779
Óleo de Palma	40°C	38,40 ± 0,51	0,8999
	50°C	26,11 ± 0,07	0,8906
	60°C	19,31 ± 0,03	0,8836
	70°C	14,59 ± 0,02	0,8768

5.1.3. Composição em ácidos graxos

Os perfis de ácidos graxos do óleo e oleína de palma são mostrados na Tabela 8. A composição para os dois óleos está baseada principalmente em ácido oléico, palmítico e linoléico 44,9%; 40,4%; 8,5% respectivamente para o óleo de palma e 46,6%; 35,9% e 10,2% para a oleína. Pode-se observar que para ambos os óleos a composição é similar e o ácido graxo predominante do óleo e da oleína de palma foi o ácido oleico. Os valores obtidos encontram-se na faixa citada na literatura (FIRESTONE 2006; O'BRIEN 2004).

O óleo de palma contém quase a mesma quantidade de ácidos graxos saturados e insaturados e possui uma elevada quantidade de ácido palmítico (O'BRIEN 2004). Em comparação com o óleo de algodão e girassol, por exemplo, os quais possuem 29% e 11% de ácidos graxos saturados respectivamente, o óleo de palma possui 48%. Em questão de ácidos graxos insaturados os óleos de algodão, girassol e palma contém 18, 20 e 40% de ácidos graxos monoinsaturados e 51, 69 e 10% de ácidos graxos poliinsaturados totais, respectivamente (Da Silva *et. al.*, 2008).

O calculo da massa molar das matérias-primas foi realizado com base na possível composição em triacilgliceróis (Tabela 9). A massa molar obtida para o óleo de palma refinado foi de 849,46 (g/mol), muito similar ao da oleína, que foi de 850,1

(g/mol), valores próximos aos obtidos outros autores (THINNAKORN e TSCHEIKUNA, 2014; BAROUTIAN *et. al.*, 2009; SANI, HASNAN, YUSOF, 2012)

Tabela 8. Composição em ácidos graxos das matérias primas

Composição de ácidos graxos	Porcentagem mássica (%)	
	Óleo de Palma	Oleína de Palma
Láurico C12:0	0,3	1,3
Mirístico C14:0	0,8	0,7
Palmítico C16:0	40,4	35,9
Palmitoléico C16:1	—	0,1
Esteárico C18:0	4,9	4,4
Oléico C18:1	44,9	46,6
Linoléico C18:2	8,5	10,2
Linolênico C18:3	0,2	0,3
Araquidônico C20:0	0,2	0,4

Tabela 9. Provável composição em triacilgliceróis de óleo e oleína de palma

TAGs ^a	grupo ^b	M	Óleo de palma	Oleína de palma
		g* <i>mol</i> -1	100* <i>w</i>	100* <i>w</i>
LOP	C46:1	777.26	0.65	2.47
MOP	C48:1	805.32	1.63	1.50
POP	C50:1	833.37	34.76	26.68
POS	C52:1	861.42	7.51	5.87
LLiP	C46:2	775.25	0.00	0.55
OOL	C48:2	803.3	0.00	1.47
POA	C54:1	889.48	0.00	0.81
SOS	C54:1	889.48	0.63	0.00
MLiP	C48:2	803.3	0.54	0.00
PLiP	C50:2	831.35	7.17	6.54
OOP	C52:2	859.41	26.12	26.10
OOS	C54:2	887.46	2.80	2.92
LOLi	C48:3	801.28	0.00	0.52
POLi	C52:3	857.39	9.43	11.02
OOO	C54:3	885.44	5.44	7.02
LiLiP	C52:4	855.38	1.10	1.55
OOLi	C54:4	883.43	1.68	4.01
LiLiO	C54:5	881.41	0.54	0.97

^a Grupo com composição total em triacilglicerol (TAG) por baixo de 0.5 % foram ignorados. ^b x:y, onde x é o número de carbonos (com exceção dos carbonos do glicerol), e y é o número de duplas ligações.

5.1.4. Temperaturas de fusão e cristalização da matéria- prima

A temperatura de fusão do óleo de palma foi de $36,27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0,49\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nas temperaturas de $-16,23^{\circ}\text{C}$; $1,91\text{ }^{\circ}\text{C}$; $5,65\text{ }^{\circ}\text{C}$; $10,70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $21,51\text{ }^{\circ}\text{C}$ acontecem outras transições endo e exotérmicas, características dos triacilgliceróis e relacionadas ao polimorfismo da fase sólida. Dian et. al. (2006) afirmam que a temperatura de fusão do óleo de palma geralmente está na faixa de 35°C a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido a alta proporção de ácido graxo saturado de cadeia longa, principalmente ácido palmítico e, em menor quantidade, ácido esteárico.

A temperatura de cristalização do óleo de palma foi de $15,82^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0,28\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nas temperaturas de $-28,04$ e $-0,23\text{ }^{\circ}\text{C}$ aconteceram outras transições. A temperatura de pico de cristalização está próxima aos valores reportados na literatura (ZALIHA et. al., 2003; NASSU e GONÇALVES, 1994).

A seguir, a Figura 13 mostra o termograma do óleo de palma. Observa-se que os dois pares de picos endotérmicos estão separados por um pico exotérmico. Os picos podem corresponder à fusão de diferentes frações de óleo de palma, ou seja, frações com triacilgliceróis de diferentes tamanhos de cadeia, bem como a transições polimórficas, o que é o caso do pico exotérmico. Na curva de cristalização, há dois picos que caracterizam possivelmente as cristalizações de diferentes frações do óleo de palma.

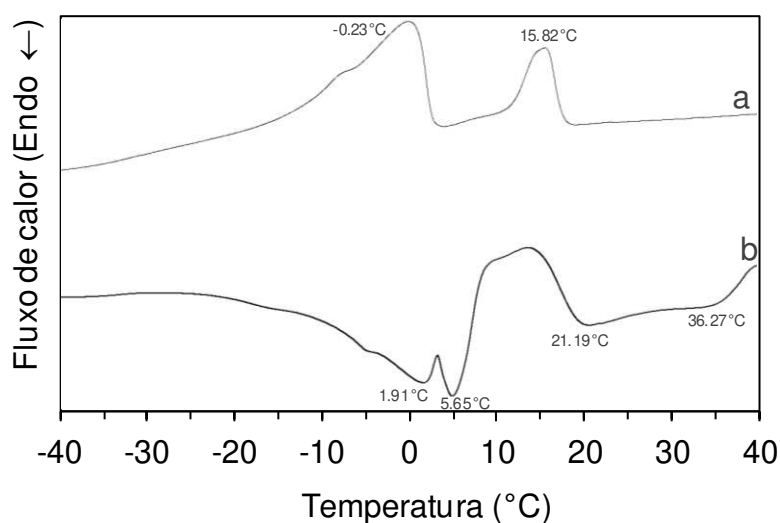


Figura 13. Curvas de cristalização (a) e fusão (b) do óleo de palma

O termograma da oleína (Figura 14) apresenta menos picos endotérmicos que o óleo de palma, e estes picos correspondem a fusões a temperaturas menores em comparação com o óleo de palma, devido à maior concentração de triacilgliceróis insaturados. A temperatura de fusão da oleína foi de $5,20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0,20$). Nas temperaturas de $-36,23^{\circ}\text{C}$, $-18,44^{\circ}\text{C}$, $-8,36^{\circ}\text{C}$ e $0,92^{\circ}\text{C}$ acontecem transições devido a frações de triacilgliceróis com menor temperatura de fusão e/ou devido ao polimorfismo. A temperatura de cristalização da oleína é de -3.43°C , sendo que nas temperaturas de $-47,76$ e $-27,07\text{ }^{\circ}\text{C}$ também acontecem transições.

Na transesterificação, conhecer o ponto de fusão e a temperatura de cristalização ajuda a estabelecer a faixa de temperatura para o processo e fase em que o óleo vai se encontrar segundo a temperatura. Trabalhar com óleo de palma a temperaturas menores do ponto de fusão durante a catálise heterogênea pode ocasionar problemas de transferência de massa e, se for um processo contínuo, problemas no bombeamento e agitação.

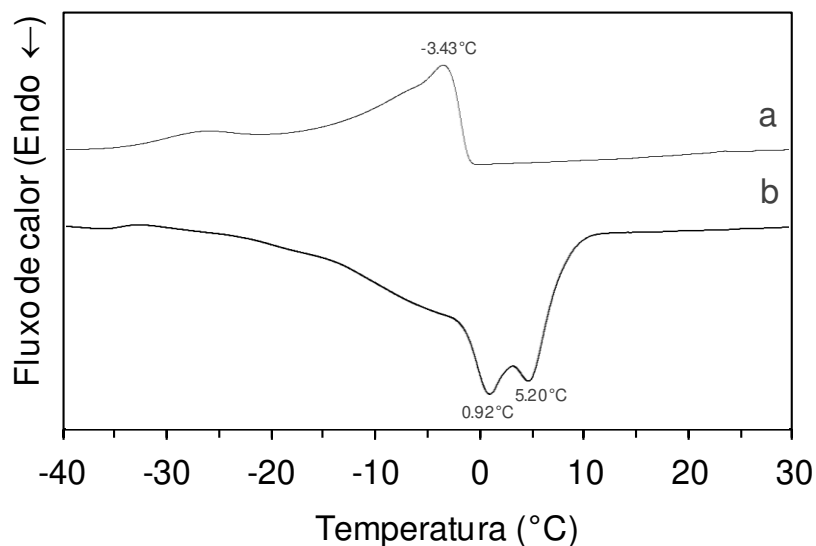


Figura 14. Curvas de cristalização (a) e fusão (b) da oleína de palma

5.2. Análise do teor volátil da resina antes e depois da ativação

A lavagem da resina Amberlyst A26 OH foi realizada com o objetivo de retirar a água e outros compostos voláteis que bloqueiem os sítios ativos. Segundo Dorfner (1973) as resinas de troca iônica comerciais possuem um teor de umidade causada pelas suas propriedades higroscópicas, podem estar ligada a pontes de hidrogênio e na forma livre. A umidade declarada pelo fornecedor da resina Amberlyst A26 OH é de 66 a 75%.

O teor volátil é quantificado neste trabalho pela importância que tem para os cálculos da porcentagem de resina (em peso seco) a utilizar no processo de transesterificação. Durante a lavagem são retirados esta quantidade de água e arrastada pelo álcool, depois do processo da lavagem o teor de voláteis aumenta na resina, já que o álcool fica nos poros. O teor de voláteis totais antes da e depois ativação da resina foi de $73,69 \pm 0,06$ e $80,80 \pm 0,04$ (g de voláteis totais /g de solução) respectivamente.

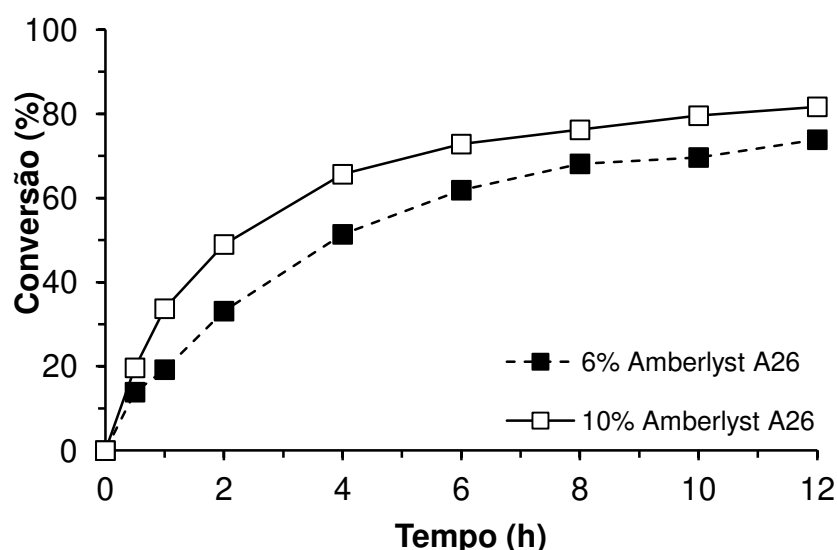
5.3. Efeito do tempo na taxa de conversão

O tempo necessário para a reação de transesterificação tem importância técnica e econômica. Por isso, foram realizados ensaios preliminares para avaliar o tempo de conversão da oleína a ésteres etílicos. Foram avaliadas duas porcentagens de resina diferentes (6% e 10%) com uma razão molar de oleína para etanol de 1:9 a 45°C a 400rpm.

Na Tabela 10 e Figura 15 pode-se observar que a tendência é a mesma para ambos os testes. Nas primeiras 4 h do processo a de conversão atingiu mais de 50%. A escolha do tempo foi baseada na taxa de conversão, a partir do qual a velocidade do processo de transesterificação tende a zero. O tempo escolhido foi de 8 h, similar a outras pesquisas que utilizaram resinas de troca aniônica como catalisadores (VICENTE *et al.*, 1998; ABIDIN, 2012).

Tabela 10. Conversão a ésteres etílicos a longo do tempo

Tempo (h)	6% de resina	10% de resina
0	0.00	0.00
0,5	13.88	19.66
1	19.23	33.71
2	33.13	48.98
4	51.38	65.66
6	61.87	72.83
8	68.13	76.21
10	69.64	79.57
12	73.87	81.68

**Figura 15.** Evolução da conversão (%) da oleína a ésteres etílicos ao longo do tempo

5.4. Transesterificação e planejamento experimental

Foi obtido o biodiesel puro por catálise homogênea a partir do óleo e oleína de palma (Figura A 5) com o qual foram elaboradas as curvas de calibração (Figura A 6 e Figura A 7). As curvas de calibração mostraram um excelente coeficiente de determinação para todos os casos ($R^2 > 0,98$).

Na Tabela 11 podem-se observar os resultados na porcentagem de conversão após os ensaios do planejamento central composto rotacional. A resposta analisada no planejamento foi a conversão de triacilgliceróis a éster etílico.

Tabela 11. Matriz do delineamento e respostas (DCCR)

Ensaio	Temperatura		Porcentagem de catalisador		Razão molar oleína : etanol		Conversão (%)
	Codificada	Real (°C)	Codificada	Real (%)	Codificada	Real	
1	-1	45	-1	6	-1	4,8	65,1
2	-1	45	1	10	1	8,8	77,6
3	1	65	-1	6	1	8,8	81,1
4	1	65	1	10	-1	4,8	86,0
5	-1	45	-1	6	1	8,8	66,8
6	-1	45	1	10	-1	4,8	77,0
7	1	65	-1	6	-1	4,8	73,5
8	1	65	1	10	1	8,8	86,9
9	-1.68	38,2	0	8	0	6,8	64,5
10	1.68	71,8	0	8	0	6,8	84,3
11	0	55	-1.68	4,64	0	6,8	64,8
12	0	55	1.68	11,36	0	6,8	83,5
13	0	55	0	8	-1.68	3,44	75,5
14	0	55	0	8	1.68	10,16	80,7
15 (C)	0	55	0	8	0	6,8	79,1
16 (C)	0	55	0	8	0	6,8	79,9
17 (C)	0	55	0	8	0	6,8	84,1

O ajuste do modelo foi verificado calculando o coeficiente de determinação (R^2). O R^2 foi de 0,967, o que significa que 96,7% da variabilidade das respostas pode ser explicado pelo modelo usado.

A análise de variância para a porcentagem de conversão de oleína a ésteres etílicos é apresentada na Tabela 12, indicando a significância dos parâmetros lineares e quadráticos de temperatura e porcentagem de catalisador, e o parâmetro linear da razão molar oleína:etanol ($p\text{-value} > 0,05$).

Estes resultados foram obtidos excluindo-se o parâmetro de interação entre a temperatura e a porcentagem de catalisador.

O processo de transesterificação é afetado principalmente pela temperatura e porcentagem de catalisador e em menor proporção, pela razão molar oleína: etanol ($p\text{-value} < 0,05$). Por outro lado as interações analisadas e o fator quadrático de razão molar oleína: etanol não afetam significativamente a variável resposta (Figura 16)

A Tabela 13 mostra que não existe falta de ajuste, de forma que o planejamento se mostra adequado para os experimentalmente obtidos.

A Figura 17 descreve a relação entre os valores observados versus os valores preditos. Os pontos estão próximos da linha de referência, o que revela que os dados experimentais são similares aos fornecidos pelo modelo de regressão, para o qual o modelo de regressão é adequado.

Os coeficientes de regressão se apresentam na equação 5.1.

$$\text{Conversão} = 80,93 + 5,44 * T - 2,00 * T^2 + 5,30 * C - 2,09 * C^2 + 1,43 * R - 0,70 * C^2 + 0,78 * T * R - 0,98 * C * R \quad (5.1)$$

Onde T corresponde à variável temperatura, C à variável porcentagem de catalisador, e R à razão molar oleína:etanol, sendo as variáveis definidas para valores codificados entre -1.68 e 1.68.

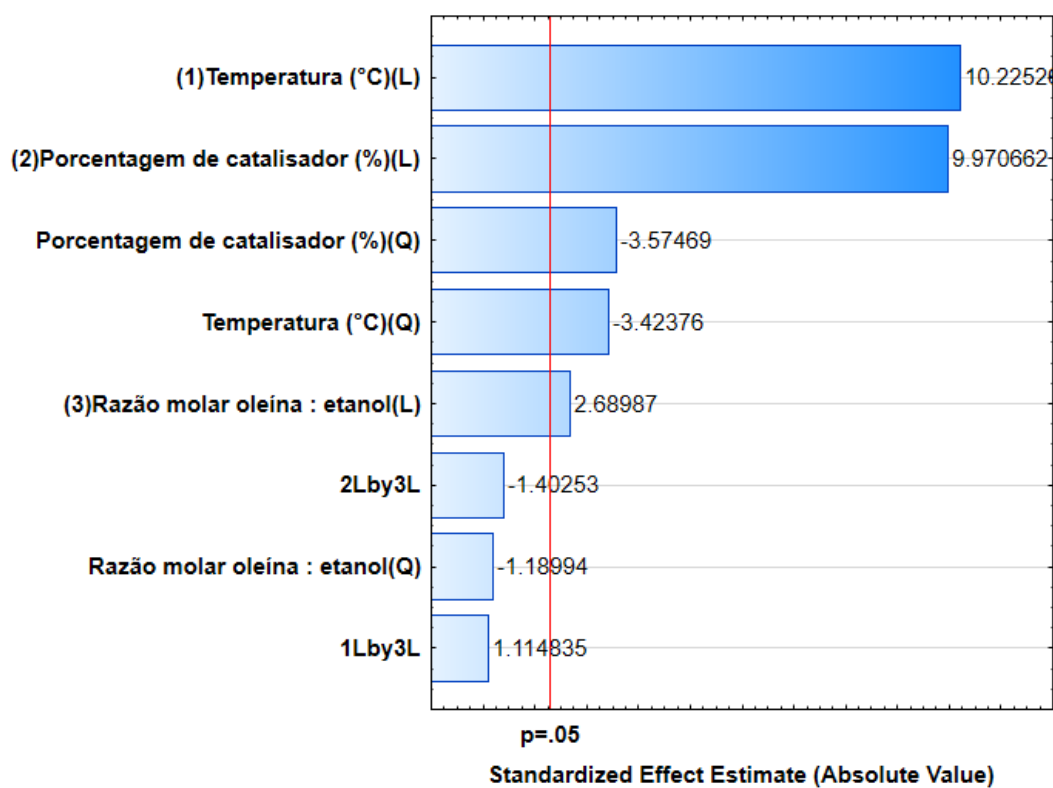


Figura 16. Diagrama de Pareto

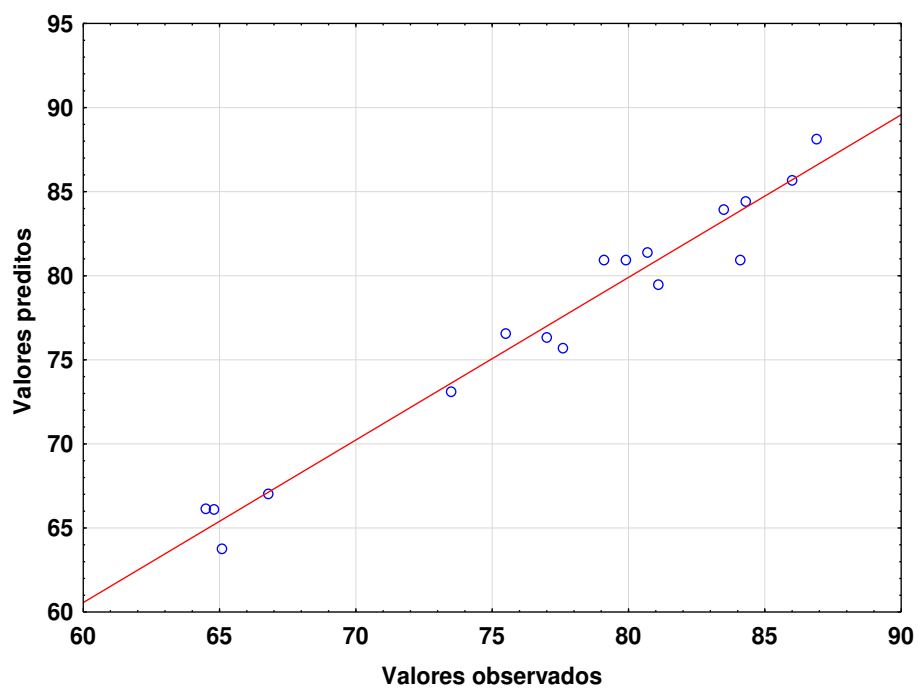


Figura 17. Valores observados e preditos

Tabela 12. Análise de variância (ANOVA) para os dados experimentais de porcentagem de conversão

Fator	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	Fc ^d	p-value
(1)Temperatura (°C)(L)	404,223	1	404,223	104,556	0,000
Temperatura (°C)(Q)	45,319	1	45,319	11,722	0,009
(2)Porcentagem de catalisador (%)(L)	384,344	1	384,344	99,414	0,000
Porcentagem de catalisador (%)(Q)	49,403	1	49,403	12,778	0,007
(3)Razão Molar olína:etanol(L)	27,973	1	27,973	7,235	0,028
Razão Molar olína:etanol(Q)	5,474	1	5,474	1,416	0,268
1Lby 3L	4,805	1	4,805	1,243	0,297
2Lby 3L	7,605	1	7,605	1,967	0,198
Error	30,929	8	3,866		
Total SS	933,765	16			

^aSoma dos quadrados; ^b Graus de Liberdade; ^c Quadrado médio; ^d F calculado

Tabela 13. Teste para a falta de ajuste e analise da regressão

Fontes de variação	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	Fc ^d	p-value
Regressão	902.8359	8	112.854494	29.190826	0.05
Resíduos	30.9288	8	3.86609456	---	---
Falta de Ajuste	16.5021	6	2.7503	0.38129	0.848110
Erro Puro	14.4267	2	7.2133		
TOTAL	933.7647	16			

^aSoma dos quadrados; ^b Graus de Liberdade; ^c Quadrado médio; ^d F calculado

As superfícies de resposta correspondem ao modelo de segundo ordem.

Na Figura 18 pode-se observar que para uma maior temperatura houve uma maior porcentagem de conversão. Esta tendência é também observada na literatura (VICENTE *et al.*, 1998; ABIDIN, 2012). A resposta do óleo à temperatura durante a reação de transesterificação depende principalmente das suas propriedades físico-químicas (PHAN e PHAN, 2008).

Durante o processo de transesterificação com catálise por resina de troca iônica existem dois tipos de resistência à transferência de massa, a primeira é a resistência externa na interface sólido-líquido e a segunda, a resistência interna que envolve o tamanho dos poros das partículas da resina (ABIDIN, 2012). A temperatura influencia na variação da viscosidade de óleos vegetais, o que permite atenuar as resistências de transferência de massa da oleína e do álcool, facilitando a obtenção de uma maior conversão a ésteres etílicos. A temperatura limite na faixa estudada foi proposta considerando a temperatura de ebulição do etanol (78,4°C) e as recomendações do fabricante da resina Amberlyst A26 OH de trabalhar a uma temperatura menor de 80 °C.

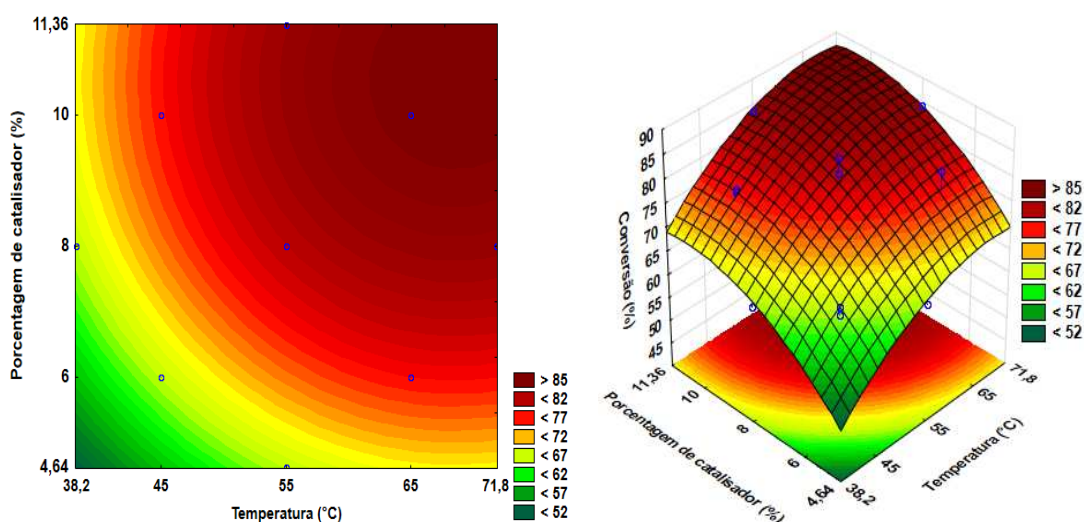


Figura 18. Superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta porcentagem de conversão, a uma razão molar de oleína:etanol de 1:6,8, em função de porcentagem de catalisador e temperatura.

Na Figura 19 apresenta-se a dependência da porcentagem de conversão com a razão molar oleína:etanol e a porcentagem de catalisador, a uma temperatura máxima de 71,8 °C. Em geral, pode-se observar que quanto maior a porcentagem de catalisador maior foi a conversão, entretanto para as mais altas concentrações de catalisador existe uma queda na conversão. O uso de baixas quantidades de catalisador provocou reações incompletas. Por outro lado, a menor razão molar oleína: etanol gerou maior porcentagem de conversão porque há um maior excesso de etanol quando aquela razão molar diminui. Na literatura, autores relatam experiências similares do comportamento do catalisador em altas quantidades (ILGEN et al., 2009; KIM, SALLEYE e NG, 2008)

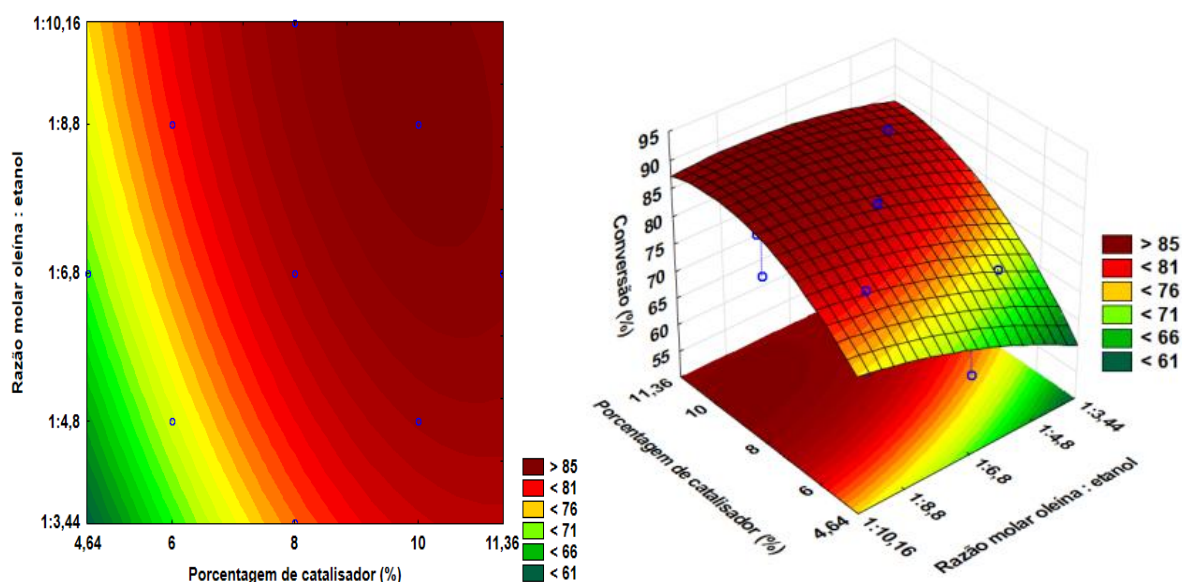


Figura 19. Superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta porcentagem de conversão a uma temperatura de 71,8°C; em função da razão molar oleína:etanol e porcentagem de catalisador.

A Figura 20 indica o efeito da razão molar oleína: etanol e da temperatura sob a porcentagem de conversão, para uma quantidade de catalisador de 8%. Observa-se que existe uma maior porcentagem de conversão a uma maior temperatura e a razões molares oleína: etanol próximo do ponto central (razão molar oleína: etanol 1:6,8) e razões menores do que este.

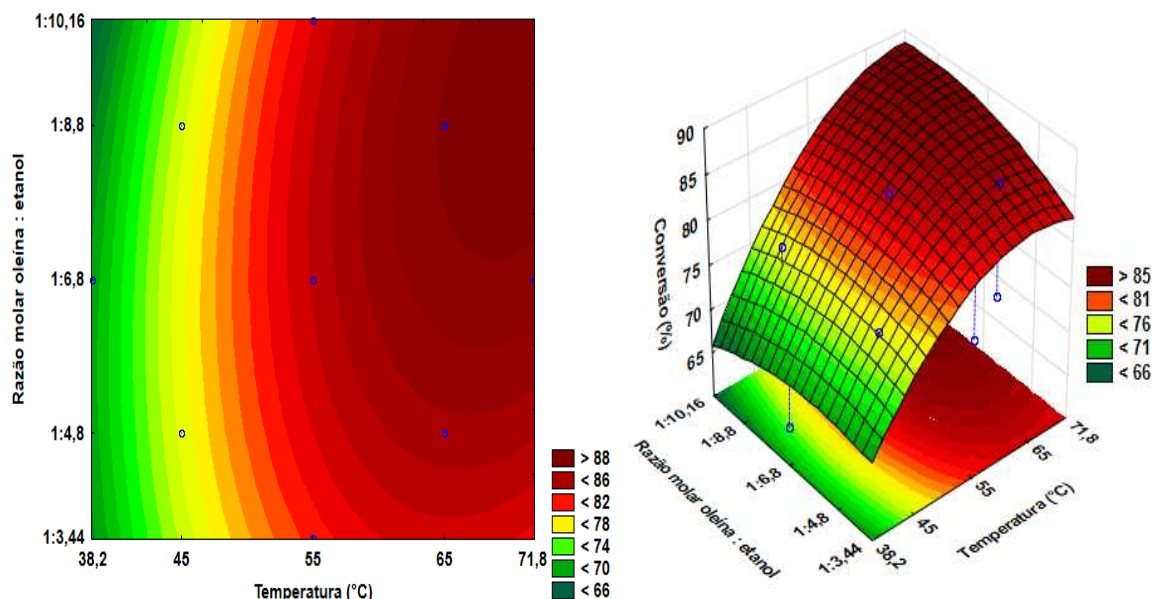


Figura 20. Superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta porcentagem de conversão com uma porcentagem de catalisador de 8%, em função da razão molar oleína:etanol e temperatura.

Segundo o modelo proposto, a melhor condição para a transesterificação da oleína de palma por catalise heterogênea é a 71 °C, com 10 % de catalisador e razão molar de 1:9,3. Para esta condição, um rendimento de até 88,75% seria obtido de acordo com o modelo estatístico.

Na literatura ainda encontram-se poucos estudos do processo de transesterificação utilizando como catalisador heterogêneo a resina de troca aniônica Amberlyst A26 OH. Hirata e Meirelles (2014) investigaram a resina de troca aniônica Amberlyst A26 OH em reações de transesterificação (etanólise), obtendo uma conversão de óleo de soja a ésteres etílicos de aproximadamente 92 % para as seguintes condições: 60°C, razão molar 1:9 e 9% de catalisador.

Vicente *et al.* (1998) usaram 1% (m/m) de catalisador, a 60°C, razão molar triacilglicerol:metanol 1:6 e obtiveram uma conversão de óleo de girassol a ésteres etílicos de 0,1% usando resina Amberlyst A26 como catalisador. Esses autores também testaram outras resinas como catalisadores aniônicos e catiônicos, e a sua conversão não superou 1%.

Ilgen *et al.* (2009) utilizaram a resina Amberlyst A26 OH para analisá-la sob diversos parâmetros de reação da transesterificação, obtendo como conversão maior 66,67% de ésteres metílicos a partir de óleo de canola após 1,5 h de reação a 45 °C, com uma razão de 6: 1 molar de metanol para óleo de canola e 3 % do catalisador.

A variação dos resultados obtidos nas pesquisas anteriormente mencionadas pode-se dever principalmente ao tipo de tratamento da resina prévio à transesterificação, no entanto, estes não foram especificados nas pesquisas de Vicente *et al.* (1998) e Ilgen *et al.* (2009). Por outro lado, Hirata e Meirelles (2014) realizaram uma lavagem da resina antes da transesterificação com etanol e Hidróxido de Sódio (NaOH 1N) até que a solução da lavagem atingisse pH neutro. Outros fatores que podem influenciar nos resultados, além dos parâmetros estudados, são: o tipo de óleo e a qualidade dele, intensidade de agitação, tipo de processo (processo contínuo ou em batelada), número de etapas do processo, além das características da resina que podem variar inclusive por lote de produção.

Na literatura também foram investigados processos de transesterificação com outras resinas de troca aniônica, obtendo resultados de uma alta atividade catalítica. Shibasaki-Kitawa *et al.* (2007) obtém como maior conversão 80 % de trioleína em oleato de etila com a resina Diaion PA306S em reação contínua.

Shibasaki-Kitawa *et al.* (2011) conseguiram 93% de conversão de óleo residual em ésteres etílicos a partir de óleo já usado para fritura utilizando resina de troca aniônica Diaion PA306S também numa produção contínua. Ren *et al.* (2012) obtiveram 95,2% de conversão de óleo de soja em ésteres metílicos.

5.5. Validação do planejamento experimental

A validação do modelo obtido pelo planejamento experimental foi feita com o objetivo de verificar e comparar o valor predito pela equação do modelo e os dados reais. Obteve-se uma conversão de $81,5 \pm 3,7$ %, valor que não abrange o esperado (88,75%), mas é estatisticamente próximo. A diferença entre o valor experimental e o valor predito pelo modelo, pode ter origem em novas fontes de erro não consideradas durante o experimento ou à sensibilidade da catalise com resina em função de pequenas variações do sistema durante o processo.

5.6. Transesterificação de óleo de palma

O planejamento experimental reduz o número de experimentos ou repetições e melhora a qualidade da informação obtida através dos resultados, o que permite análise desses dados, mas em menor tempo, e diminuir o custo final (RODRIGUEZ e LEMA, 2009). Contudo, as características de viscosidade do óleo de palma e o ponto de ebulição do etanol (78,3°C), diminuem as possibilidades de estudar uma faixa maior das variáveis e limita o estudo da relação que estas variáveis tem com a temperatura neste trabalho.

Por outro lado, os resultados da caracterização da oleína e óleo de palma deram muito parecidos, estimulando a ideia de testar a taxa de conversão de óleo de palma para ésteres etílicos usando os resultados do planejamento experimental aplicado a oleína, ou seja a 71 °C, com 10 % de catalisador e razão molar de 1:9,3. Com esta condição se obteve uma conversão de $87,1 \pm 2,4$ %, valor muito perto do estimado pela equação do modelo nessas condições (88,75%).

6. CONCLUSÃO

A resina Amberlyst A26 OH mostrou-se eficiente como catalisador heterogêneo para a conversão de oleína e óleo de palma a ésteres etílicos. As taxas de conversão do óleo de palma ($87,1 \pm 2,4 \%$) e oleína de palma ($81,5 \pm 3,7 \%$) foram muito similares, mas menores do que o valor predito pela equação do modelo (88,75%).

A caracterização das matérias-primas ajudou a entender o comportamento do óleo e oleína de palma durante o processo de transesterificação. O óleo e a oleína de palma possuem um teor de ácidos graxos livres (0,114 % e 0,066%, respectivamente) abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira. Estes óleos têm uma composição em ácidos graxos e massa molar muito similar. Em relação à viscosidade, ainda que o comportamento da viscosidade e densidade entre da oleína e do óleo de palma seja diferente à temperatura ambiente, para a transesterificação realizada na temperatura de 70°C ambos os óleos apresentaram valores de viscosidades e densidade muito próximos durante o processo.

O tempo apropriado para a reação foi de 8 h, período maior do que se necessita para os catalisadores homogêneos.

Através da análise do planejamento experimental observou-se que quanto maior a temperatura e menor a razão molar oleína: etanol, maior foi a conversão. A porcentagem de catalisador tem uma influência positiva na reação, mas um excesso na quantidade provoca uma diminuição na conversão.

Os melhores parâmetros para a transesterificação com resina Amberlyst A26 OH como catalisador heterogêneo são 71 °C, 10 % de catalisador e uma razão molar de 1:9,3.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da regeneração e reutilização da resina Amberlyst A26 OH para a produção de ésteres etílicos.
- Estudo do processo de transesterificação em duas etapas para diminuir o tempo de reação e aumentar a conversão.
- Investigação da transesterificação de óleo e oleína de palma usando resina Amberlyst A26 OH em processo contínuo.
- Estudo da aplicação de outras resinas comerciais de troca aniônica no processo de transesterificação com objetivo de comparar a conversão de óleo e oleína de palma a ésteres etílicos com a conversão obtida nesta pesquisa utilizando resina Amberlyst A26 OH.
- Análise econômico para determinar a viabilidade da produção de ésteres etílicos usando resina de troca aniônica como catalisador heterogêneo e compara-lo com a catálise homogênea.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIDIN S. Z. Production of biodiesel from used cooking oil (UCO) using ion exchange resins as catalysts. 2012. 273 f. Dissertação (PhD)- Department of Chemical Engineering. Loughborough University, Loughborough.

Agencia Nacional de Petróleo, gás natural e biocombustível-ANP. Biodiesel. 2014. Disponível

em:<<http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1296648070546>>. Acesso em: 02 dez. 2015.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Resolução nº 270 de 22 de setembro: Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Brasil, 2005.

American Oil Chemest`s Society – AOCS. Official Method Ce 1-62: Fatty Acid Composition by Packed Column Gas Chromatography. 4ª Ed. Champaign. 2009.

ANTONIOSI FILHO, N.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. Chromatographia, Germany, v. 40, n. 9, p. 557-562, 1995.

ARYEE, A. N. A.; PHILLIP, L.E; CUE, R.L.; SIMPSON, B. K. Identification and Quantitation of Reaction Intermediates and Residuals in Lipase-Catalyzed Transesterified Oils by HPLC. Appl Biochem Biotechnol, v.165, p. 155–177, 2011.

BAROUTIAN S.; AROUA M. K.; RAMAN A. A.; SULAIMAN N. M. RBD Palm Olein-Based Methyl/Ethyl Esters. Journal of Oil Palm Research, v. 21, p. 659-666, 2009.

BERK, Z. Food process Engineering and technology. In:_____. Adsorption and Ion Exchange. Food Science and Technology. 2nd ed. USA : Academic Press. 2009.Cap 12.p. 823-853.

BEVILAQUA, Gabriela. **Produção de biodiesel etílico via catálise heterogênea**. 2011. 73 f. Tese (Mestrado) - Faculdade Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CÉSAR, A. S.; BATALHA, M. O.; ZOPELARI, A. L. M. Oil palm biodiesel: Brazil's main challenges. Energy, v.60, p. 485-49, 2013.

CORLEY, R.H.V.; TINKER, P.B. The Classification and Morphology of the Oil Palm. In:_____. 4th Ed. UK : The Oil Palm. Blackwell Science Ltd, 2003. Cap 2. p. 27-51.

CORSINI, M. S; JORGE N; MIGUEL A. M. R.; VICENTE, E. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. Quím. Nova, v. 31, n. 5, p. 956-961, 2008.

CREN, E. Recuperação de ácidos graxos livres em resina de troca iônica. 2005. 177 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

DARNOKO D.; CHERYAN M. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. AOCS Press, v.77, n. 12, p.1263-1267, 2000.

DIAN N. L. H. M.; SUNDRAM K.; IDRIS N. A. DSC Study on the Melting Properties of Palm Oil, Sunflower Oil, and Palm Kernel Olein Blends Before and After Chemical Interesterification. JAOCS, v. 83, n.8, 739-745, 2006.

DIAS, J.M.; ALVIM- FERRAZ, M.C.M.; ALMEIDA, M.F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. Fuel, v. 87, p. 3572-3578, 2008.

DUNCAN, J .F; PHIL, M. A. Ion exchange. Q. Rev. Chem. Soc.,v. 2, p. 307-348, 1948.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J.F.; RODRIGEZ, J. J; TEJEDOR, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol. Energy & Fuels, v.16, p. 443-450, 2002.

Food and Agriculture Organization of the United Nations-FAO. The Palm Oil. Disponível em: < <http://www.fao.org/docrep/006/t0309e/t0309e00.HTM#TOC>>. Acesso em: 16 de outubro de 2015.

Food and Agriculture Organization of the United Nations-FAO. Report of the Sixteenth Session of the Codex Committee on Fats and Oils. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/meeting/005/x1736s/x1736s0a.htm>>. Acesso em: 30 de outubro de 2014.

GERRA, A; ROMAGOSA, J. Chemistry ion exchange. Spain: Editorial Reverté. 126 p, 1974.

HABAKI, H; HAYACHI, T; HEGASHIRA, R. Transesterification rate of model vegetable oil heterogeneous system with a stirred vessel. Journal of Environmental Chemical Engineering. v. 2, p. 1543–1550, 2014.

HELFFERICH, F. Ion Exchange. McGraw – Hill Book Company, Inc. New York., p. 624, 1962.

HIRATA, G. A. M.; MEIRELLES, A. J. A. Produção de glicerídeos parciais e ésteres etílicos de ácidos graxos: análise experimental, equilíbrio de fases, simulação computacional e avaliação econômica. Relatório de Atividades de Pós-Doutorado Júnior - PDJ/CNPq. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

ILGEN, O.; AKIN, A. N.; BOZ, N. Investigation of Biodiesel Production from Canola Oil Using Amberlyst-26 as a Catalyst. Turk J Chem., v. 33, p. 289 - 294, 2009.

Kim M.; Salley S.O.; Ng K. Transesterification of Glycerides Using a Heterogeneous Resin Catalyst Combined With a Homogeneous Catalyst. *Energy & Fuels*. V. 22, p. 3594–3599, 2008.

LAM, Man K.; LEE, Keat T. Production of Biodiesel Using Palm Oil. **Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes**. 2011. Cap. 15, p. 353-375.

LEDO, L. Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais. 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LEE Keat. T.; Ofori-Boateng, Cynthia. **Sustainability of biofuel production from oil palm biomass**. Malaysia: Springer, 2013. 329 p.

LYE, T; KIFLI, H. Palm-Based Oleochemicals: Overview and Perspectives. In: Spitz L. (Ed.): **Soaps, Detergents, Oleochemicals and Personal Care Products**, AOCS Publishing, 2004. Cap 12, p. 341-362.

Ma F.; Hanna M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol*. V. 70, p.1–15, 1999.

MARCHETTI J. M.; MIGUEL V.U.; ERRAZU A.F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. v.11, p. 1300-1311, 2007.

MARTÍNEZ, O; SÁNCHEZ, F; SUÁREZ, O; Producción de ésteres etílicos a partir de aceite de palma RBD. *Revista Ingeniería e Investigación*. v. 27, n. 2, 2007. Disponível em <http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-56092007000200005>. Acesso em: 26 de out de 2014.

MDA. Ministério do Desenvolvimento Agrário. Palma de Óleo: Programa de Produção Sustentável. Brasil, 2014. 9 p. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/camaras_setoriais/Palma_de_oleo/1_reuniao/Programa.pdf>. Acesso em: 10 oct. 2014.

MOSER, B.R. Biodiesel production, properties and feedstocks. *In Vitro Cellular & Developmental Biology*, v. 45, p. 229-266, 2009.

MURUGESAN, A., UMARANI, C., CHINNUSAMY, T. R., KRISHNAN, M., SUBRAMANIAN, R. , NEDUZCHEZHAIN, N., “Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils - A review”, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 4, p. 825-834, 2009.

NASSU R. T.; GONÇALVES L.A.G. Avaliação de Parâmetros térmicos de óleo de palma e seus derivados por calorimetria diferencial de varredura (DSC). *Química Nova*, v. 17, n. 4, 1994.

NGANDO-EBONGUE, G.F., DHOUIB, R., CARRIERE, F., AMVAM ZOLLO, P.H., ARONDEL, V. Assaying lipase activity from oil palm fruit (*Elaeis guineensis* Jacq.) mesocarp. *Plant Physiol. Biochem*, v. 44, p. 611–617, 2006.

O'BRIEN, Richard D. **Fats and oils: formulating and processing for applications** . 2nd ed. Editorial CRC Press, 2004. 680 p.

PHAN A, PHAN T. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*. v. 87, p 3490–3496, 2008.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A. Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. *Rev. Virtual Quim.*, 2013, v. 5, n.1, p. 2-15.

REN, Y.; HE, B.; YAN, F., WANG, H.; CHENG, Y.; LIN, L.; FENG. Y.; LI, J. Continuous biodiesel production in a fixed bed reactor packed with anion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, n. 113, p. 19–22, 2012.

ROMANO, S.D; SORICHETTI, P.A. Introduction to biodiesel Production. In:_____.**Dielectric Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization**. Springer-Verlag London Limited, 2011. Chap 2, p. 7-27.

SAMPAIO, Klicia A. Desacidificação por via física de óleo de palma: efeito da composição do óleo, das perdas de compostos nutracêuticos e cinéticas de degradação. 2011.144. f. (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SANI W.; HASNAN K.; YUSOF M. Z .M. Process Analysis for Esterification and Two-step Transesterification in the Biodiesel Production Plant *International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering IJMME- IJENS*, v. 12, n. 6, p. 41-46, 2012.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal. Brazilian Chemistry Society*, v. 9, n. 1, p.199-210, 1998.

SHARMA Y. C.; SINGH B. Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable. Energy Reviews*, v. 13, p. 1646–1651, 2009.

SHIBASAKI-KITAKAWA, N; HONDA, H; KURIBAYASHI, H; TODA, T; FUKUMURA, T; YONEMOTO, T. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst . *Bioresource Technology*, v. 98, p.416–421, 2007.

SHIBASAKI-KITAKAWA, N; TSUJI, T; KUBO, M; YONEMOTO, T. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Anion-Exchange Resin as Both Catalyst and Adsorbent. *Bioenerg. Research*, v. 4, p. 287–293, 2011.

STAMENKOVIC, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. The Production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. *Fuel*, v. 90, p. 3141-3155, 2011.

THINNAKORN K.; TSCHEIKUNA J. Biodiesel production via transesterification of palm olein using sodium phosphate as a heterogeneous catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 476, p. 26–33, 2014.

THINNAKORN K.; TSCHEIKUNA J. Transesterification of palm olein using sodium phosphate impregnated on an alumina support. *Applied Catalysis A: General*. n. 484, p. 122–133. 2014.

United States Department of Agriculture- USDA. Oilseeds: World Markets and Trade. Disponível em :<<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>>. Acesso em: 15 de outubro de 2015.

VARGAS, F. Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. 2010. 244 f. Tese (Doutorado) - Departament d'Enginyeria Química. Universitat Rovira I Virgili.

VICENTE G.; COTERON A.; MARTINEZ M.; ARACIL J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, v. 8, p. 29–35, 1998.

VILLELA, A; JACCOUD, D. B; ROSA, L. P; FREITAS M. V. Status and prospects of oil palm in the Brazilian Amazon. *Biomass and Bioenergy*, v. 67, p. 270 - 278, 2014.

VISSER, E. M; OLIVEIRA FILHO, D; MARTINS, M. A; STEWARD, B. L. Bioethanol production potential from Brazilian biodiesel co-products. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 489-94. 2011.

ZALIHA, O.; CHONG, C.L.; CHEOW C.S., NORIZZAH, A.R.; KELLENS, M.J. Crystallization properties of palm oil by dry fractionation. *Food Chemistry*, v. 86, n. 2, p. 245-250, 2004.

Apêndice I: Termogramas do óleo de palma

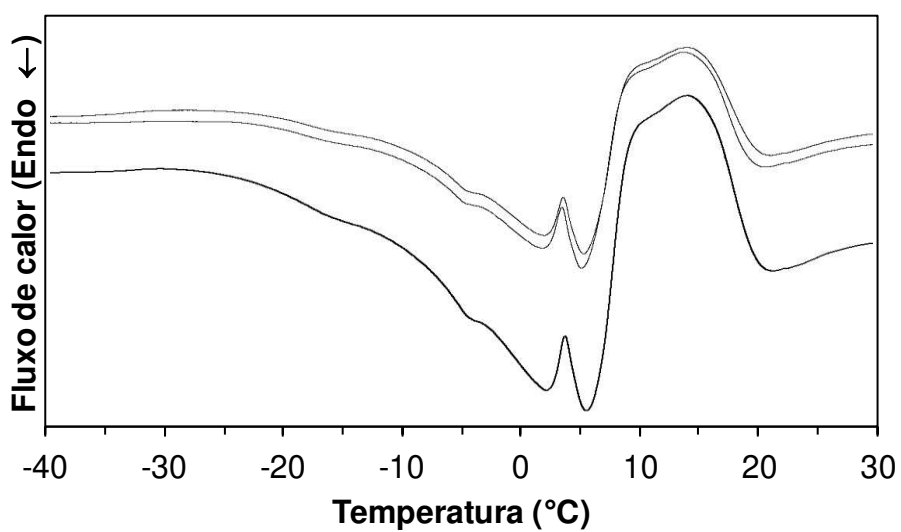


Figura A

1. Termogramas DSC- Curvas de fusão do óleo de palma em triplicata

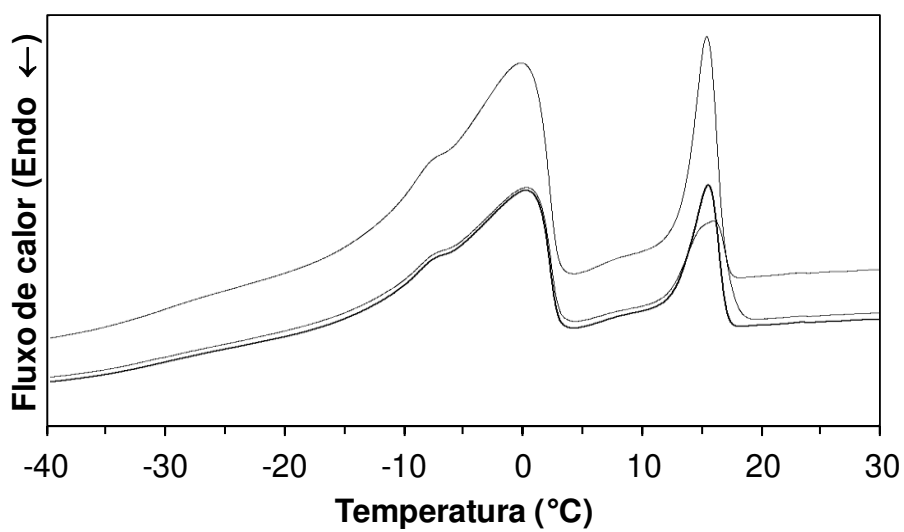


Figura A 2. Termogramas DSC- Curvas de cristalização do óleo de palma em triplicata

Apêndice II: Termogramas da oleína de palma

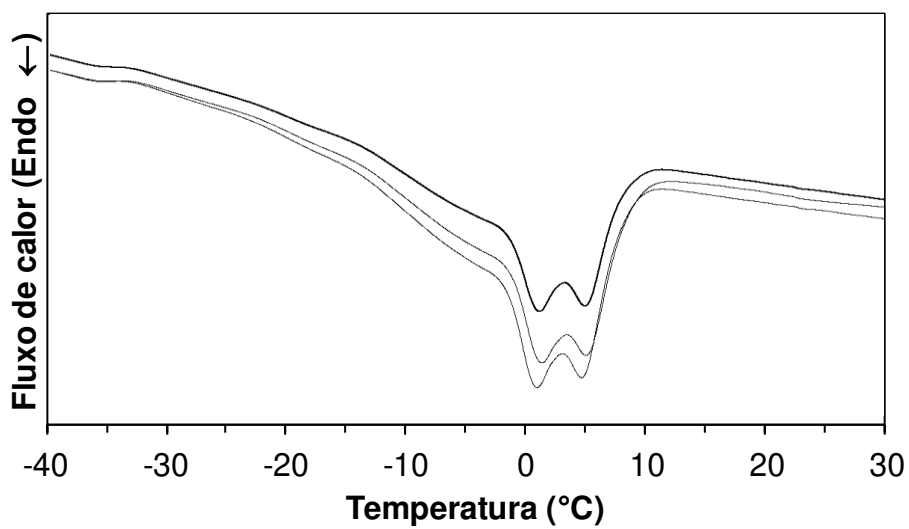


Figura A

3 Termogramas DSC- Curvas de fusão da oleína de palma em triplicata

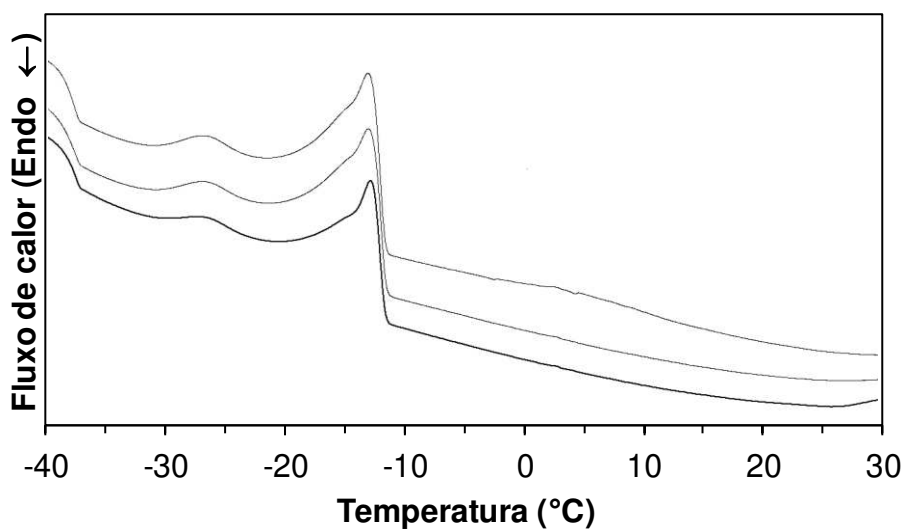


Figura A

4. Termogramas DSC- Curvas de cristalização da oleína de palma em triplicata

Apêndice III: Cromatogramas referentes as análise das matérias-primas e ésteres etílicos

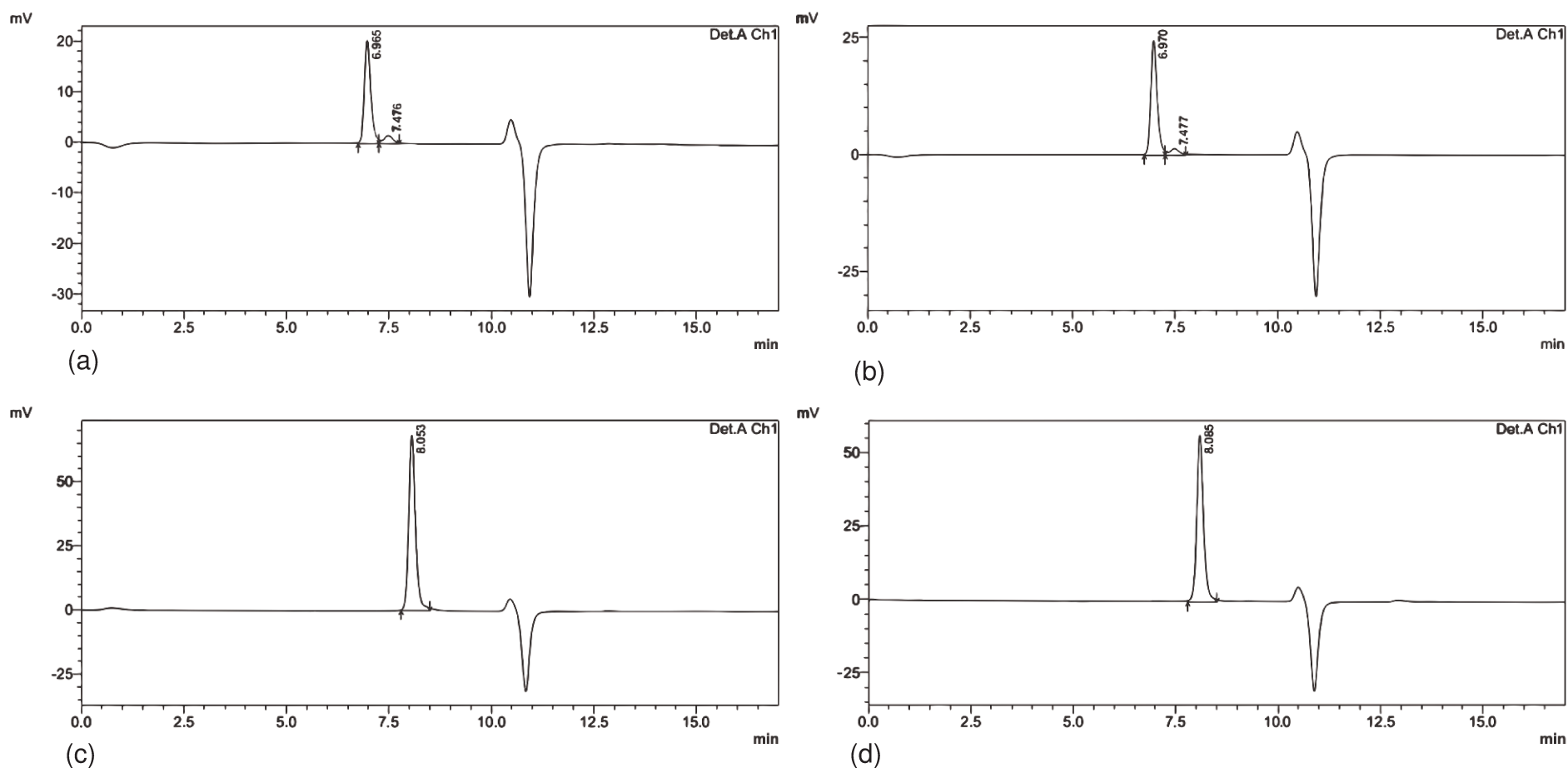


Figura A 5. Cromatogramas da oleína de palma (a), óleo de palma (b), biodiesel a partir de oleína de palma (c), biodiesel a partir de óleo de palma (d). Tempos de retenção de 6,75 min (TAGs); 7,25 min (DAGs); 7,8 min (Ésteres etílicos).

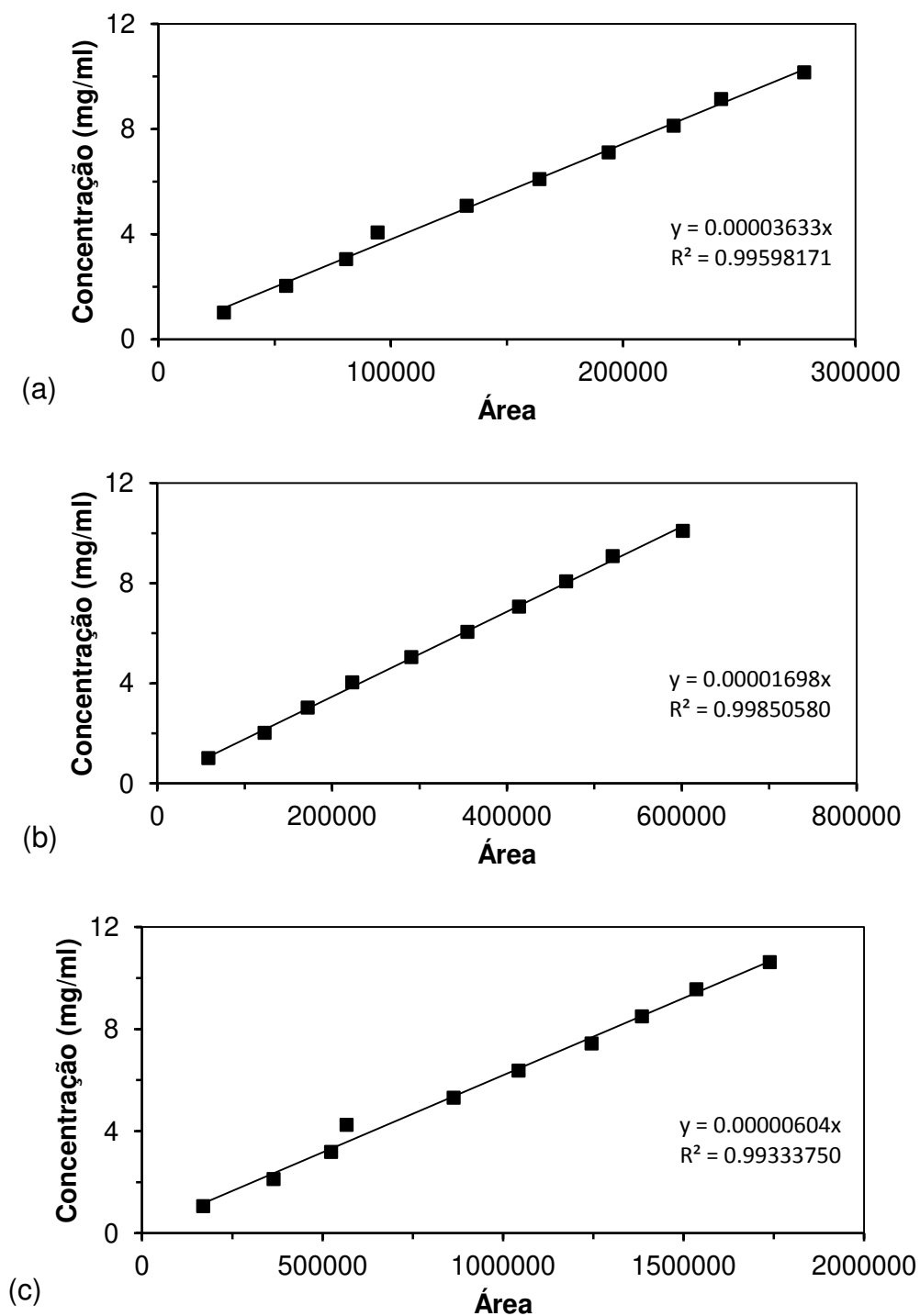
Apêndice IV: Curvas de Calibração para óleo de palma

Figura A 6. Curvas de Calibração para óleo de palma (a), ésteres etílicos de óleo de palma (b) e etanol (c).

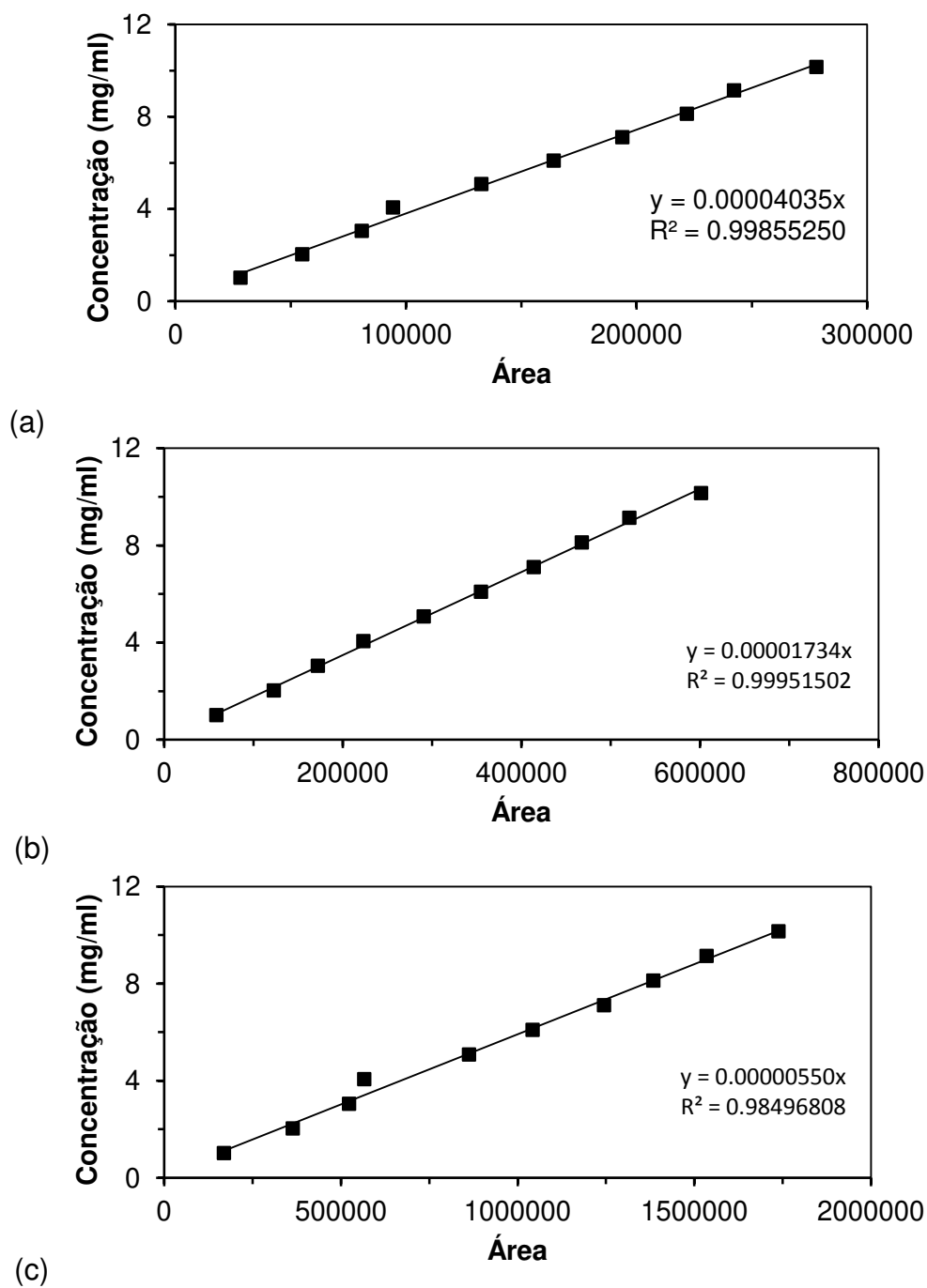
Apêndice V: Curvas de Calibração para oleína de palma

Figura A 7. Curvas de Calibração para oleína de palma (a), ésteres etílicos de oleína de palma (b) e etanol (c).