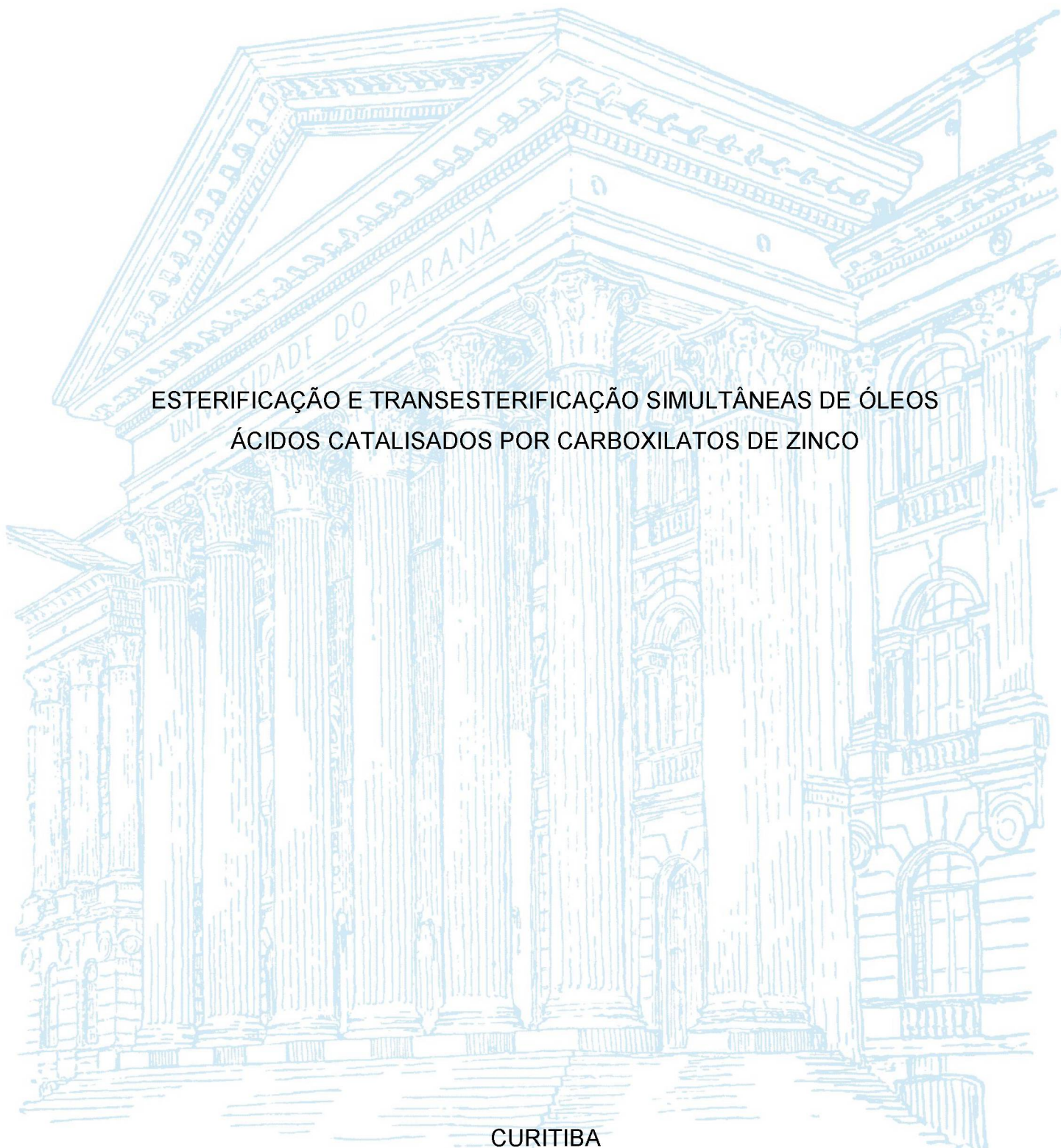


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALEXIS MIGUEL ESCORSIM

ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DE ÓLEOS
ÁCIDOS CATALISADOS POR CARBOXILATOS DE ZINCO

CURITIBA
2018



ALEXIS MIGUEL ESCORSIM

ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DE ÓLEOS
ÁCIDOS CATALISADOS POR CARBOXILATOS DE ZINCO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Área: Química Orgânica, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

CURITIBA
2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

E74e Escorsim, Alexis Miguel

Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos catalisados por carboxilatos de zinco [recurso eletrônico] / Alexis Miguel Escorsim – Curitiba, 2018.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação Química – Área: Química Orgânica, do Setor de Ciências Exatas.

Orientador: Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

1. Microalga. 2. Hidrólise. I. Universidade Federal do Paraná. II. Cordeiro, Claudiney Soares. III. Corazza, Marcos Lúcio. IV. Título.

CDD 660.62

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ALEXIS MIGUEL ESCORSIM** intitulada: **Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos catalisados por carboxilatos de zinco**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 30 de Novembro de 2018.

Claudiney Soares Cordeiro

CLAUDINEY SOARES CORDEIRO
Presidente da Banca Examinadora

Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira

MARIA APARECIDA FERREIRA CÉSAR-OLIVEIRA
Avaliador Externo (UFPR)

Fernando Augusto Pedersen Voll

FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL
Avaliador Externo (UFPR)

Pedro Augusto Arroyo

PEDRO AUGUSTO ARROYO
Avaliador Externo (UEM)

Fernando Wypych

FERNANDO WYPYCH
Avaliador Interno (UFPR)

A Deus.

Aos meus pais, Ivo e Dulce.

A minha família (irmãos, tios, primos e sobrinhos).

Por todo apoio e carinho.

A minha avó, Labiba (in memoriam).

Que sempre dizia: "no final tudo vai dar certo".

A minha noiva, Giselle.

Pela compreensão, amor e carinho.

Aos amigos.

Pela força e pela ajuda.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e me permitir estar aqui.

À minha família, em especial aos meus pais Ivo Escorsim e Dulce Miguel Escorsim, aos meus irmãos Ivo Escorsim Júnior e Fabricia Escorsim e meus tios e primos, por todo o amor, apoio e incentivo.

A minha noiva Giselle de Souza Silva, por todo amor, carinho, paciência, compreensão e incentivo.

Aos Professores Dr. Claudiney Soares Cordeiro e Marcos Lúcio Corazza pela orientação e coorientação, atenção, paciência, amizade, prontidão e pelo incentivo e todo o ensino a mim transmitido.

A Professora Dra. Jaísa Fernandes Soares, coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) por sua competência.

Aos secretários do PPGQ, Marcelino e Fernanda, por todo suporte fornecido durante o curso.

Aos demais professores do PPGQ e do Departamento de Engenharia Química da UFPR, por suas contribuições na minha formação acadêmica.

Ao Professor Dr. Luiz Pereira Ramos, por prontamente me auxiliar com equipamentos do Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ) e artigos científicos.

Aos meus amigos do PPGQ e do Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA), em especial, Luiz Ricardo S. Kanda, Fabiane Hamerski, Estela Kamile Gelinski, Natália Allana Cirillo, Carolina Maes, Damian, Bruno Veiga, Aline Andreza e Paloma Cabral pela parceria e amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram de alguma forma na elaboração deste trabalho e que não foram citados.

“O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria se aprende é com a vida e com os humildes.”

Cora Coralina

RESUMO

O uso de diferentes matérias-primas para produção de monoésteres alquílicos é significativo sob aspectos do aumento da oferta e questões socioeconômicas. Contudo, a utilização de matérias-primas com elevados teores de ácidos graxos livres inviabiliza o emprego direto da transesterificação alcalina, tornando-se necessário o uso de novas rotas tecnológicas. Neste cenário, as microalgas surgem como uma fonte alternativa de matéria-prima por apresentarem elevada produção lipídica, mas esbarram nas dificuldades de extração dos materiais graxos. Neste trabalho, foram realizadas a extração dos lipídios da microalga *Acutodesmus obliquus* em aparato Soxhlet e banho de ultrassom a partir de uma mistura de solventes (etanol e *n*-hexano) em diferentes proporções volumétricas. A mistura etanol:*n*-hexano 1:2 (V/V) se mostrou mais eficiente em todos os casos analisados e em relação aos solventes puros, propiciando um rendimento mássico de 92% (em Soxhlet) e 60% (em ultrassom) do total de lipídios disponíveis na biomassa. Os lipídios extraídos apresentaram acidez acima de 74% e composição de 37% de ácidos graxos saturados e 63% de ácidos graxos insaturados. O óleo de palma foi utilizado como suporte para atender demanda de experimentos de esterificação/transesterificação. Assim, para obtenção de um óleo de elevada acidez foi realizada a hidrólise do óleo de palma empregando o estearato de zinco como precursor catalítico. O processo foi otimizado por meio de um planejamento fatorial 2^3 e levantamento cinético ao qual um modelo foi proposto. Os teores em ácidos graxos livres obtidos foram superiores a 70% após 2 h a 190 °C, razão molar óleo:água de 1:63 e 6% em massa de catalisador. O modelo matemático para a hidrólise do óleo de palma apresentou um bom ajuste com erro médio absoluto de 7,6%. O aprimoramento de processos simultâneos de esterificação e transesterificação do óleo de palma hidrolisado catalisado por estearato de zinco foi realizado a partir de um planejamento fatorial 2^3 . Os teores em monoésteres etílicos obtidos foram superiores a 91% em uma única etapa (2 h) e de 96% em duas etapas (0,5 h cada etapa) a 180 °C, razão molar óleo:etanol de 1:12 e 10% em massa de catalisador. A mesma condição foi aplicada ao óleo bruto de microalga *A. obliquus* e o teor de monoésteres etílicos obtidos foram de 82%. Teste de hidrólise do óleo de palma seguida por esterificação/transesterificação foi realizado (condições apresentadas) e o teor de monoésteres etílicos obtidos foram de 81%. O estearato de zinco empregado nos estudos de hidrólise, esterificação e transesterificação simultâneas foi capaz de realizar múltiplos ciclos catalíticos ao longo da reação com perda mínima por lixiviação (máximo de 0,03%). O sólido catalítico em questão, embora reutilizável, apresentou alterações durante o processo onde ânions carboxilatos iniciais foram substituídos por ânions de ácidos carboxílicos predominantes nas matérias-primas. Esta nova estrutura lamelar foi mantida em todas as situações sem prejuízos ao processo.

Palavras-Chave: microalgas, hidrólise, esterificação e transesterificação, estearato de zinco, monoésteres etílicos.

ABSTRACT

The use of different feedstocks for the production of alkyl monoesters is significant under aspects of increased supply and socioeconomic issues. However, the use of raw materials with high levels of free fatty acids impedes the direct use of alkaline transesterification, making it necessary to use new technological routes. In this scenario, microalgae appear as an alternative source of feedstock because they present high lipid production, but run into the difficulties of extracting the fatty materials. In this work, the lipid extraction of the microalgae *Acutodesmus obliquus* in Soxhlet apparatus and ultrasound bath was carried out from a mixture of solvents (ethanol and *n*-hexane) in different volumetric proportions. The ethanol:*n*-hexane 1:2 (V/V) mixture was more efficient in all cases analyzed and in relation to the pure solvents, giving a mass yield of 92% (in Soxhlet) and 60% (in ultrasound) of total lipids available in biomass. The lipids extracted had acidity above 74% and composition of 37% of saturated fatty acids and 63% of unsaturated fatty acids. Palm oil was used as support to meet the demand of esterification/transesterification experiments. Thus, to obtain an oil of high acidity the hydrolysis of the palm oil was carried out employing the zinc stearate as catalytic precursor. The process was optimized through a 2³ factorial design and kinetic survey to which a model was proposed. The free fatty acid contents obtained were greater than 70% after 2 h at 190 °C, 1:63 molar oil: water ratio and 6% by mass of catalyst. The mathematical model for the hydrolysis of palm oil showed a good fit with an absolute mean error of 7.6%. The improvement of the simultaneous esterification and transesterification processes of hydrolyzed palm oil catalyzed by zinc stearate was carried out from a factorial design 2³. The contents of ethyl monoesters obtained were greater than 91% in a single step (2 h) and 96% in two steps (0.5 h each step) at 180 °C, oil:ethanol molar ratio of 1:12 and 10% by mass of catalyst. The same condition was applied to the crude oil of *A. obliquus* microalgae and the content of ethyl monoesters obtained was 82%. Test of hydrolysis of palm oil followed by esterification/transesterification was performed (conditions presented) and the content of ethyl monoesters obtained was 81%. The zinc stearate employed in the simultaneous hydrolysis, esterification and transesterification studies was able to perform multiple catalytic cycles along the reaction with minimal leaching loss (maximum of 0.03%). The catalytic solid in question, although reusable, was used during the analysis of carboxylic anions predominant in the raw materials. This new lamellar structure was applied in all situations without prejudice to the process.

Keywords: microalgae, hydrolysis, esterification and transesterification, zinc stearate, ethyl monoesters.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	– SUBSTÂNCIAS COMUNS NA COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS.....	6
FIGURA 2.2	– ETAPA DE INICIAÇÃO DA AUTOXIDAÇÃO DE UM ÉSTER DO ÁCIDO LINOLÉICO.....	9
FIGURA 2.3	– ÓLEO E GORDURAS MAIS CONSUMIDOS NO MUNDO EM 2018.....	10
FIGURA 2.4	– ÁREA DE CULTIVO E O FRUTO DE PALMA.....	11
FIGURA 2.5	– SISTEMAS DE CULTIVO DE MICROALGAS.....	13
FIGURA 2.6	– MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM MEIO ALCALINO.....	23
FIGURA 2.7	– MECANISMO DE HIDRÓLISE DE MONOÉSTERES ALQUÍLICOS E SAPONIFICAÇÃO.....	25
FIGURA 2.8	– MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM MEIO ÁCIDO.....	26
FIGURA 2.9	– MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO GRAXO...	28
FIGURA 2.10	– MECANISMOS DE AÇÃO DE SÓLIDOS COM SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS DE LEWIS.....	30
FIGURA 2.11	– ESTRUTURA DE EMPACOTAMENTO DAS LAMELAS DO OCTANOATO DE ZINCO.....	38
FIGURA 5.1	– TEOR DE LIPÍDIOS EXTRAÍDOS VIA APARATO SOXHLET POR 12 H DETERMINADO POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA.....	68
FIGURA 5.2	– TEOR DE LIPÍDIOS EXTRAÍDOS VIA ULTRASSOM POR 2 H DETERMINADO POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA.....	71
FIGURA 5.3	– CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS DAS MICROALGAS <i>A. obliquus</i>	75
FIGURA 5.4	– ÓLEO DE MICROALGA <i>A. obliquus</i> EXTRAÍDO VIA SOXHLET EMPREGANDO MISTURA ETANOL: <i>n</i> -HEXANO.....	77
FIGURA 5.5	– DIAGRAMA DAS CONVERÇÕES EM AGL OBTIDOS DO PF 2 ³ VIA HIDRÓLISE DO OPR.....	85
FIGURA 5.6	– EFEITOS DAS VARIÁVEIS PARA CONVERÇÕES EM AGL OBTIDOS DO PF 2 ³ VIA HIDRÓLISE DO OPR.....	87

FIGURA 5.7	– GRÁFICO DE RESPOSTAS PREVISTAS VERSUS RESPOSTA EXPERIMENTAL E GRÁFICO DE RESÍDUOS PARA A HIDRÓLISE DO OPR.....	88
FIGURA 5.8	– GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE TEMPERATURA VS RAZÃO MOLAR (CATALISADOR FIXO EM 6%) OBTIDOS PARA AGL EM RELAÇÃO AS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PF.	89
FIGURA 5.9	– GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE TEMPERATURA VS CATALISADOR (RAZÃO MOLAR ÓLEO:ÁGUA FIXA EM 1:31,5) OBTIDOS PARA AGL EM RELAÇÃO AS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PF.....	89
FIGURA 5.10	– GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE CATALISADOR VS RAZÃO MOLAR ÓLEO:ÁGUA (TEMPERATURA FIXA DE 165°C) OBTIDOS PARA AGL EM RELAÇÃO AS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PF.	90
FIGURA 5.11	– MECANISMO DE HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA CATALISADA POR ÁCIDOS DE LEWIS.....	94
FIGURA 5.12	– HIDROPERÓXIDOS FORMADOS A PARTIR DO ÁCIDO OLEICO, AMBOS <i>E</i> E <i>Z</i>	96
FIGURA 5.13	– CROMATOGRAMAS REFERENTES A CINÉTICA DE HIDRÓLISE NAS CONDIÇÕES DE 190°C, RM ÓLEO:ÁGUA – 1:31,5 E 6% DE CATALISADOR.....	98
FIGURA 5.14	– DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 140 °C E RM – 1:31,5.	101
FIGURA 5.15	– DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 165 °C E RM – 1:31,5.	101
FIGURA 5.16	– DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 190 °C E RM – 1:31,5.	102
FIGURA 5.17	– DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 190 °C E RM – 1:63.	102

FIGURA 5.18	– DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 220 °C E RM – 1:63.	103
FIGURA 5.19	– DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 250 °C E RM – 1:191.	103
FIGURA 5.20	– DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 140 °C, RM – 1:31,5 E 6% CAT. A - COM RESTRIÇÃO E B – SEM RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE.	108
FIGURA 5.21	– DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 165 °C, RM – 1:31,5 E 6% CAT. A - COM RESTRIÇÃO E B – SEM RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE.	109
FIGURA 5.22	– DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 190 °C, RM – 1:31,5 E 6% CAT. A - COM RESTRIÇÃO E B – SEM RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE.	110
FIGURA 5.23	– DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 140 °C, RM – 1:10 E 10% CAT. A - COM RESTRIÇÃO E B – SEM RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE.	111
FIGURA 5.24	– DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 190 °C, RM – 1:63 E 6% CAT. A - COM RESTRIÇÃO E B – SEM RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE.	112
FIGURA 5.25	– DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 220 °C, RM – 1:63 E 6% CAT.	113
FIGURA 5.26	– DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 250 °C, RM – 1:191 E 6% CAT.	114
FIGURA 5.27	– VELOCIDADES ESPECÍFICAS DAS REAÇÕES DE HIDRÓLISE CATALISADAS POR EZCOM E CONSTANTE	

	DE EQUILÍBRIO CONSIDERANDO A RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE $(E_{-kc} - E_{kc}) < 0$	115
FIGURA 5.28	– VELOCIDADES ESPECÍFICAS DAS REAÇÕES DE HIDRÓLISE CATALISADAS POR EZCOM E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO SEM CONSIDERAR A RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE $(E_{-kc} - E_{kc}) < 0$	115
FIGURA 5.29	– VELOCIDADES ESPECÍFICAS DAS REAÇÕES DE HIDRÓLISE CATALISADAS POR EZCOM E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO SEM CONSIDERAR O EFEITOS TERMICOS E AUTOCATÁLISE E A RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE $(E_{-kc} - E_{kc}) < 0$	116
FIGURA 5.30	– VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS (DG_{TJ})	118
FIGURA 5.31	– DIAGRAMA DAS CONVERÇÕES OBTIDAS PARA ESTERIFICAÇÃO DO PF 2 ³	122
FIGURA 5.32	– DIAGRAMA DAS CONVERÇÕES OBTIDAS PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DO PF 2 ³	123
FIGURA 5.33	– DIAGRAMA PARA CONVERSÃO TOTAL DO PF 2 ³	125
FIGURA 5.34	– EFEITOS DAS INTERAÇÕES DA TEMPERATURA, RAZÃO MOLAR ÓLEO:ETANOL E CATALISADOR SOBRE A CONVERSÃO TOTAL EM MONOÉSTERES ETÍLICOS.....	125
FIGURA 5.35	– DIAGRAMA DE VALORES PREDITOS X OBSERVADOS E DIAGRAMA DE RESÍDUOS X VALORES PREDITOS PARA ESTERIFICAÇÃO.....	128
FIGURA 5.36	– DIAGRAMA DE VALORES PREDITOS X OBSERVADOS E DIAGRAMA DE RESÍDUOS X VALORES PREDITOS PARA CONVERSÃO TOTAL.....	129
FIGURA 5.37	– GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE TEMPERATURA VS RAZÃO MOLAR (CATALISADOR FIXO EM 6%) OBTIDOS PARA ESTERES ESTILICOS (EE) EM RELAÇÃO AS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PF.	130
FIGURA 5.38	– GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE TEMPERATURA VS CATALISADOR (RAZÃO MOLAR FIXA EM 1:9) OBTIDOS PARA ESTERES ESTILICOS (EE) EM RELAÇÃO AS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PF.	130

FIGURA 5.39	– GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE RAZÃO MOLAR VS CATALISADOR (TEMPERATURA FIXA EM 160°C) OBTIDOS PARA ESTERES ESTILICOS (EE) EM RELAÇÃO AS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PF.....	131
FIGURA 5.40	– CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T-140 °C, RM-1:12 E CAT-10%.....	133
FIGURA 5.41	– CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T-160 °C, RM-1:12 E CAT-10%.....	133
FIGURA 5.42	– CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T-178 °C, RM-1:10,11 E CAT-6,98%.....	134
FIGURA 5.43	– CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T-180 °C, RM-1:12 E CAT-2%.....	134
FIGURA 5.44	– CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T-180 °C, RM-1:12 E CAT-10%.....	135
FIGURA 5.45	– CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T-180 °C, RM-1:6 E CAT-10%.....	135
FIGURA 5.46	– CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA REFINADO A T-180 °C, RM-1:12 E CAT-10% (ETANOL 99,5%).	137
FIGURA 5.47	– CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA REFINADO A T-180 °C, RM-1:12 E CAT-10% (ETANOL 95%).	138
FIGURA 5.48	– MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T-18 0°C, RM-1:12 E CAT-2%.....	139
FIGURA 5.49	– MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T-180 °C E RM-1:12.....	139

FIGURA 5.50	–	MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA REFINADO A T-180 °C, RM-1:12 E 10% CAT (ETANOL 95%).	140
FIGURA 5.51	–	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (DRX) DO CATALISADOR ANTES E APÓS A HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA.	146
FIGURA 5.52	–	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (DRX) DO CATALISADOR EZCOM ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO HIDROLISADO E DO ÓLEO DE MICROALGA <i>A. obliquus</i> .	147
FIGURA 5.53	–	ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF) DO CATALISADOR EZCOM ANTES E APÓS A HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA.	149
FIGURA 5.54	–	ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF) DO CATALISADOR EZCOM ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO HIDROLISADO E DO ÓLEO DE MICROALGA <i>A. obliquus</i> .	150
FIGURA 5.55	–	PERFIL DE TG E DSC DOS CATALISADORES EZCOM ANTES E APÓS A HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA NA FAIXA DE 20 – 1000 °C.	152
FIGURA 5.56	–	PERFIL DE TG E DSC DOS CATALISADORES EZCOM ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO HIDROLISADO E DO ÓLEO DE MICROALGA <i>A. obliquus</i> NA FAIXA DE 30 – 1000 °C.	153
FIGURA 5.57	–	MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO EZCOM ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE HIDRÓLISE, ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS.	160

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1	– COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM ÁCIDOS GRAXOS DE DIFERENTES TIPOS DE MATÉRIAS-PRIMAS.....	7
TABELA 2.2	– CONTEÚDO LIPÍDICO EM ALGUMAS MICROALGAS (% MATÉRIA SECA).	15
TABELA 2.3	– NATUREZA QUÍMICA DOS LIPÍDIOS EXTRAÍDOS DAS MICROALGAS COM <i>n</i> -HEXANO.....	18
TABELA 2.4	– PRINCIPAIS ESPÉCIES COMERCIAIS DE MICROALGAS E PAÍSES PRODUTORES.....	19
TABELA 2.5	– ALGUNS TRABALHOS SOBRE HDROESTERIFICAÇÃO.	32
TABELA 2.6	– MOMENTO DIPOLO DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS E INSATURADOS.....	34
TABELA 2.7	– ALGUNS TRABALHOS QUE EMPREGARAM CARBOXILATOS DE ZINCO COMO CATALISADORES NA PRODUÇÃO DE MONOESTERES ALQUÍLICOS.....	39
TABELA 4.1	CONDIÇÕES EMPREGADAS NAS CINÉTICAS DE HIDRÓLISE DO OPR.....	57
TABELA 5.1	– PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA BIOMASSA DA MICROALGA <i>A. obliquus</i>	65
TABELA 5.2	– RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE MICROALGAS <i>A. obliquus</i> EM APARATO SOXHLET E BANHO DE ULTRASSOM.	72
TABELA 5.3	– COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÁCIDOS GRAXOS DA MICROALGA <i>A. obliquus</i> DETERMINADA POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA.....	73
TABELA 5.4	– PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÁCIDOS GRAXOS EXTRAÍDOS DA MICROALGA <i>A. obliquus</i>	76
TABELA 5.5	– PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO OPR.....	79
TABELA 5.6	– COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÁCIDOS GRAXOS DO OPR.....	80
TABELA 5.7	– RESULTADOS DA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA OBTIDO NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ³ E DA EFICIÊNCIA DO CATALISADOR.....	83
TABELA 5.8	– ANOVA OBTIDA UTILIZANDO COMO RESPOSTA O CONTEÚDO DE AGL APÓS A HIDRÓLISE DO OPR.	87

TABELA 5.9	–	ÍNDICE DE PERÓXIDO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO.....	95
TABELA 5.10	–	PARÂMETROS ESTIMADOS PELO MODELO CINÉTICO SEM CATALISADOR.....	100
TABELA 5.11	–	CONSTANTES CINÉTICAS DE HIDRÓLISE DO OPR DETERMINADAS PARA CADA TEMPERATURA.....	100
TABELA 5.12	–	PARÂMETROS ESTIMADOS PELO MODELO CINÉTICO NA PRESENÇA DE CATALISADOR EZCOM.....	105
TABELA 5.13	–	CONSTANTES CINÉTICAS DE HIDRÓLISE DO OPR DETERMINADAS PARA CADA TEMPERATURA CATALISADA POR EZCOM.....	106
TABELA 5.14	–	ENERGIAS DE ATIVAÇÃO REFERENTES A HIDRÓLISE DO OPR DETERMINADAS PARA CADA PARÂMETRO DO MODELO.....	107
TABELA 5.15	–	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS OBTIDOS PARA AS TRÊS REAÇÕES DE HIDRÓLISE CONSIDERANDO OS DIFERENTES TIPOS DE AJUSTES DE PARÂMETROS CINÉTICOS.....	117
TABELA 5.16	–	RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO.....	120
TABELA 5.17	–	ANOVA OBTIDA UTILIZANDO COMO RESPOSTA A CONVERSÃO OBTIDA PARA A ESTERIFICAÇÃO.....	126
TABELA 5.18	–	ANOVA OBTIDA UTILIZANDO COMO RESPOSTA A CONVERSÃO OBTIDA PARA A ESTERIFICAÇÃO.....	127
TABELA 5.19	–	ANOVA OBTIDA UTILIZANDO COMO RESPOSTA A PARA A CONVERSÃO TOTAL.....	127
TABELA 5.20	–	ÍNDICE DE PERÓXIDO DOS MONOESTERES ETILICOS OBTIDOS A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÕES SIMULTÂNEAS DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO.....	132
TABELA 5.21	–	RESULTADOS OBTIDOS À PARTIR DE REAÇÕES EM DUAS ETAPAS (PRIMEIRA ETAPA HIDRÓLISE OPR E SEGUNDA ETAPA ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO HIDROLISADO).....	142

TABELA 5.22	–	CARACTERIZAÇÃO DOS MONOÉSTERES ETÍLICOS OBTIDOS DA MICROALGA <i>A. obliquus</i>	143
TABELA 5.23	–	TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA, OXIDO DE ZINCO E ZINCO ENCONTRADOS NO EZCOM ANTES E APÓS A HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA.....	154
TABELA 5.24	–	TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA, OXIDO DE ZINCO E ZINCO ENCONTRADOS NO EZCOM ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO HIDROLISADO E DO ÓLEO DE MICROALGA <i>A. obliquus</i>	154
TABELA 5.25	–	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SÓLIDO CATALÍTICO ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA.....	156
TABELA 5.26	–	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SÓLIDO CATALÍTICO ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO HIDROLISADO E DO ÓLEO DE MICROALGA <i>A. obliquus</i>	157
TABELA 5.27	–	QUANTIFICAÇÃO DO NÚMERO DE <i>TURNOVER (TON)</i> E <i>TURNOVER FREQUENCY (TOF)</i> DAS REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO.....	159
TABELA 5.28	–	RESULTADO DA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR A TEMPERATURA – 190 °C, QUANTIDADE DE CATALISADOR - 6% E RAZÃO MOLAR DE ÓLEO:ÁGUA - 1:31,5.....	160
TABELA 5.29	–	TEOR DE ZINCO DETERMINADO VIA ICP-OES NOS PRODUTOS DE HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA.....	161
TABELA 5.30	–	TEOR DE ZINCO DETERMINADO VIA ICP-OES NOS PRODUTOS DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DE ÓLEO HIDROLISADO E DE ÓLEO DE MICROALGA <i>A. obliquus</i>	161

LISTA DE SIGLAS

AGL	– Ácido Graxo Livre.
ANOVA	– Análise de Variância.
ANP	– Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
AOCS	– <i>American Oil Chemists' Society</i> .
B&D	– Bligh & Dyer.
CG	– Cromatografia em Fase Gasosa.
CME	– Centro de Microscopia Eletrônica.
CNNPA	– Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos.
CPMG	– Carr-Purcell-Meiboom-Gill.
DAG	– Diacilglicerídeos.
DRX	– Difractometria de Raios X.
DSC	– Calorimetria Exploratória Diferencial.
EZ	– Estearato de Zinco.
EZCom	– Estearato de Zinco Comercial.
F	– Teste de Fischer.
FID	– Detector por Ionização de Chama.
FTIR	– Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.
HDL	– Hidróxidos Duplos Lamelares.
IAL	– Instituto Adolfo Lutz.
ICP-OES	– Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente.
IP	– Índice de Peróxido.
m/m	– Massa por Massa.
m/V	– Massa por Volume.
MAG	– Monoacilglicerídeo.
MEV	– Microscopia Eletrônica de Varredura.
MSTFA	– <i>N</i> -Metil- <i>N</i> -(trimetilsilil)trifluoroacetamida.
NPDEAS	– Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável.
NS	– Número de <i>Scans</i> (Varreduras).
OM	– Orbital Molecular.

OPEP	– Organização dos Países Exportadores de Petróleo.
PUFA	– Ácidos Graxos Poli-insaturados.
RM	– Razão Molar.
RM _(o.a)	– Razão Molar Óleo:Água.
RM _(o.e)	– Razão Molar Óleo:Etanol.
RMN de ¹ H	– Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.
Rmsd	– Desvio Médio Quadrático.
rpm	– rotações por minuto.
T ₂	– Relaxamento Transversal.
TAG	– Triacilglicerídeo.
TGA	– Análise Termogravimétrica.
TOF	– Frequência de <i>Turnover</i> .
TON	– Número de <i>Turnover</i> .
UV	– Ultravioleta.
V/V	– Volume por Volume.
Z	– <i>Zusammen</i> (“juntos”).
π	– Orbital Molecular Ligante (Preenchido).
π*	– Orbital Molecular Não-Ligante (Vazio).

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>A. obliquus</i>	– <i>Acutodesmus obliquus</i> .
g	– Gramas.
h	– Horas.
mg	– Miligramas.
min	– Minutos.
mL	– Mililitros.
p.p.	– Pontos percentuais.
Mt	– Milhões de toneladas.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1.	MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE MONOÉSTERES GRAXOS.....	5
2.2.	ROTAS TECNOLÓGICAS PARA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS	21
2.2.1.	ROTA HOMOGÊNEA	22
2.2.2.	ROTA HETEROGÊNEA.....	28
2.2.3.	HIDROESTERIFICAÇÃO.....	31
2.2.4.	CATALISADORES HETEROGÊNEOS.....	36
3.	OBJETIVO	40
3.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	40
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1.	MATERIAIS.....	41
4.2.	PRODUÇÃO DA BIOMASSA DA MICROALGA <i>A. OBLIQUUS</i>	41
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DA MICROALGA <i>A. OBLIQUUS</i>	41
4.3.1.	TEOR DE UMIDADE.....	41
4.3.2.	TEOR DE CINZAS.....	42
4.3.3.	TEOR DE LIPÍDIOS TOTAIS POR BLIGH & DYER (1959).....	42
4.3.4.	TEOR DE LIPÍDIOS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) DE ¹ H DE BAIXO CAMPO.....	43
4.3.5.	TEOR DE LIPÍDIOS POR HARTMAN E LAGO (1973).....	43
4.3.6.	GRANULOMETRIA.....	44
4.4.	EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS	45
4.4.1.	EXTRAÇÃO POR SOXHLET	45
4.4.2.	EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM.....	46

4.5.	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO E RENDIMENTOS EM LIPÍDIOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA.....	46
4.5.1.	DETERMINAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEOS, DIACILGLICERÍDEOS, MONOACILGLICERÍDEOS E ÁCIDOS GRAXOS LIVRES POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA....	47
4.6.	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	48
4.6.1.	ÍNDICE DE ACIDEZ POR TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA	48
4.6.2.	ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO	49
4.6.3.	MASSA MOLAR MÉDIA	50
4.6.4.	MASSA ESPECÍFICA	50
4.6.5.	VISCOSIDADE CINEMÁTICA	50
4.6.6.	ÍNDICE DE IODO.....	51
4.6.7.	DETERMINAÇÃO DE CLOROFILA TOTAL	51
4.6.8.	FÓSFORO	52
4.6.9.	PROTEÍNAS	53
4.6.10	DETERMINAÇÃO DE GLICEROL LIVRE, COMBINADO E TOTAL..	54
4.7.	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR ESTEARATO DE ZINCO COMERCIAL.....	55
4.7.1.	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	55
4.7.2.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	55
4.7.3.	ANÁLISE TÉRMICA.....	55
4.8.	REAÇÃO DE HIDRÓLISE	56
4.9.	CÁLCULO DE TURNOVER (TON).....	57
4.10.	MODELAGEM CINÉTICA	57
4.11.	REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO.....	61
4.12.	AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE ZINCO PARA OS PRODUTOS DE HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA COM ESTEARATO DE ZINCO ..	62
4.13.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	62

4.14.	ÍNDICE DE PERÓXIDOS.....	63
4.15.	DETERMINAÇÃO DE UMIDADE POR KARL FISCHER.....	63
4.16.	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	63
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BIOMASSA DA MICROALGA <i>A. OBLIQUUS</i>	65
5.2.	EXTRAÇÃO E RENDIMENTO LIPÍDICO.....	68
5.3.	OTIMIZAÇÃO NO TEMPO DE EXTRAÇÃO DE LIPÍDIOS.....	74
5.4.	CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS OBTIDOS DA MICROALGA <i>A. OBLIQUUS</i>	75
5.5.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA REFINADO.....	79
5.6.	HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA REFINADO CATALISADA POR ESTEARATO DE ZINCO.....	81
5.7.	ÍNDICE DE PERÓXIDO DO ÓLEO HIDROLISADO.....	95
5.8.	ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA.....	96
5.9.	MODELAGEM CINÉTICA DA HIDRÓLISE.....	99
5.10.	ANÁLISE TERMODINÂMICA DOS RESULTADOS (EQUILÍBRIO DE REAÇÃO).....	114
5.11.	ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO.....	119
5.12.	ÍNDICE DE PERÓXIDO DOS MONOÉSTERES ETÍLICOS.....	131
5.13.	ESTUDO CINÉTICO DA ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO....	132
5.14.	EFEITO DA ÁGUA PROVENIENTE DA ESTERIFICAÇÃO NAS REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICAS.....	138
5.15.	REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICAS EM DUAS ETAPAS E HIDROESTERIFICAÇÃO.....	141

5.16.	MONOÉSTERES ETÍLICOS PRODUZIDOS A PARTIR DO ÓLEO EXTRAÍDO DA MICROALGA <i>ACUTODESMUS OBLIQUUS</i>	142
5.17.	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR EZCOM ANTES E APÓS A HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA E REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO HIDROLISADO E ÓLEO DE MICROALGA <i>A. OBLIQUUS</i>	144
6.	CONCLUSÃO	163
	REFERÊNCIAS	166
8.	APÊNDICE 1 – FIGURAS DE CINÉTICAS.....	177
9.	APÊNDICE 2 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA REFINADO	192

1. INTRODUÇÃO

As expectativas geradas na década de 70 com a perspectiva de redução e esgotamento das reservas mundiais de petróleo, aliadas à criação da agência reguladora OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo), além da crescente preocupação com soluções/tecnologias de preservação ambiental, proporcionaram aumentos significativos nos preços do barril do petróleo. Isso permitiu o uso de algumas fontes alternativas que antes não eram economicamente competitivas, levando a quebra de um paradigma global, mantido por décadas, que foi a base do desenvolvimento de toda a cadeia industrial. Neste cenário, a busca por sustentabilidade com matérias-primas e processos, além da preocupação com a preservação do ambiente, fazem dos oleoquímicos uma alternativa para reduzir a dependência econômica sobre os derivados petroquímicos (FAIRBANKS, 2007; DESROCHES et al., 2012).

Os oleoquímicos são produtos biodegradáveis de origem renovável que abrangem vários processos de transformação de matérias-primas vegetais ou animais em biocombustíveis, produtos de higiene pessoal, cosméticos, remédios, plásticos, materiais poliméricos, ceras, entre outros produtos de alto valor agregado, alternativos aos petroquímicos. Entre os diversos processos de transformação comuns na produção de oleoquímicos destacam-se as operações de destilação/fracionamento, extração/destilação da glicerina, hidrogenação, esterificação e transesterificação (processos produtivos do biodiesel) (ABDELMOEZ; MUSTAFA, 2014).

O biodiesel é o principal produto da indústria oleoquímica e é apontado como substituto ao diesel de petróleo. Por ser derivado de fontes renováveis, o biodiesel é um combustível menos poluente, pois, na etapa de crescimento da biomassa (fotossíntese), ocorre a redução de aproximadamente 78% de todo CO₂ emitido em sua combustão (ABDELMOEZ; MUSTAFA, 2014). Da mesma forma, o uso do biodiesel reduz a emissão de SO₂ e de materiais particulados e, além disso, oferece melhores propriedades combustíveis proporcionadas pelo seu elevado número de cetano e maior lubrificidade, aumentando, com isso, a vida útil do motor. Do mesmo modo, o biodiesel proporciona desenvolvimento socioeconômico com a geração de emprego e renda no campo e na indústria, valoriza potencialidades regionais e reduz a dependência ao diesel de petróleo. Por outro lado, o biodiesel apresenta cerca de 10-12 % mais oxigênio que o diesel e seu uso como combustível

proporciona um aumento nas emissões de compostos nitrogenados (NO_x) (BIERMANN et al., 2011; RAMOS et al., 2017).

Industrialmente o biodiesel é produzido via transesterificação de triacilglicerídeos (principal constituinte de óleos e gorduras), na presença de catalisadores homogêneos, como os alcóxidos de metais alcalinos (sódio e potássio) e alcalinos terrosos (cálcio). Estes alcóxidos são os catalisadores mais utilizados em reações de transesterificação, podendo ser adicionados diretamente no meio de reação ou produzidos "*in situ*", mediante a reação do íon hidróxido com um álcool de cadeia curta (comumente o metanol ou o etanol). Os catalisadores alcalinos exigem o emprego de matérias-primas refinadas, com baixos teores de ácidos graxos livres (AGL) e umidade, de modo a se evitar a formação de sabão que leva à queda no rendimento da reação e a queda na qualidade da glicerina obtida como coproduto da reação (KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, 2005; RAMOS et al., 2011, 2017; KUSS et al., 2015).

Ácidos de Brønsted-Lowry, tais como o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico, também são utilizados como catalisadores em reações de transesterificação, porém, a cinética em meio ácido é menos favorecida que a cinética em meio alcalino. Estes ácidos de Brønsted-Lowry também são catalisadores empregados na esterificação de ácidos graxos livres presentes em matérias-primas com elevados teores de AGL. Do mesmo modo, matérias-primas com elevados teores de AGL também podem ser transformadas em biodiesel via esterificação seguida por transesterificação. Entre as desvantagens destacam-se os problemas de corrosão dos equipamentos inerentes ao emprego de catalisadores ácidos e na geração de resíduos durante as etapas de purificação, quer sejam por via úmida (mais utilizada), baseada em múltiplas lavagens que geram grandes volumes de efluentes, ou por via seca, com o emprego de adsorventes que são rejeitados quando ocorrem a saturação dos sítios ativos (KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, 2005; FACCINI et al., 2011; RAMOS et al., 2011, 2017; KUSS et al., 2015).

Diversos materiais já foram testados como catalisadores heterogêneos em processos de esterificação, transesterificação e processos simultâneos; entre estes pode-se destacar: óxidos inorgânicos; compostos lamelares; argilas e líquidos iônicos. Estes catalisadores apresentaram diversas vantagens em relação aos catalisadores homogêneos, tais como, a facilidade de separação e recuperação

dos produtos da reação, redução das etapas de lavagem e, conseqüentemente, menor geração de resíduos, além da obtenção de produtos mais puros e possibilidade de reuso por diversos ciclos sem perdas da atividade catalítica. Deve-se salientar que a cinética de reação em meio homogêneo, usualmente, é mais favorecida que a cinética em meio heterogêneo, uma vez que atingem 90% de rendimento em menos de 1 h, quando a reação ocorre na temperatura de ebulição do álcool. No entanto, exige mais etapas de lavagem e purificação, além de um coproduto (glicerina) de menor pureza (SHANKS; McCULLOCH, 2003; CORDEIRO et al., 2011).

O biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres graxos, que ao ser quimicamente modificado, pode ser utilizado como insumo básico para uma ampla gama de derivados oleoquímicos com alto valor agregado como tensoativos, emulsificantes, na produção de polímeros, lubrificantes, estabilizantes, entre outros (SCHUCHARDT et al., 2001; DESROCHES et al., 2012). Essas alterações químicas podem ser realizadas por hidrólise de triacilglicerídeos (TAG e monoésteres), para obtenção de ácidos graxos livres (AGL), seja pela hidrogenação de AGL, para obtenção de álcoois graxos, seja por transesterificação de TAG e/ou esterificação dos AGL, a partir de diferentes fontes de óleos ou gorduras (HILL, 2000; GUNSTONE; HAMILTON, 2001; BIERMANN et al., 2011).

Diversas são as fontes de óleos e gorduras que podem ser empregadas na obtenção de produtos oleoquímicos. Dentre estas, destacam-se os óleos ou gorduras de origem animal, como o sebo bovino e a banha de porco. São comuns ainda o uso de materiais graxos de origem vegetal, como o óleo de soja, palma, girassol, milho, algodão, colza, entre outros (GUNSTONE; HAMILTON, 2001). De acordo com Higgins (2017), 75% de toda a matéria-prima empregada na geração destes produtos são óleos vegetais refinados, em especial os óleos de palma e de soja, pois apresentam tecnologias de produção agrícola bem estabelecidas. Entretanto, os óleos vegetais refinados também são empregados na indústria alimentícia, ficando, assim, a indústria oleoquímica refém da produtividade, disponibilidade e preços destas commodities (BIERMANN et al., 2011; KUSS et al., 2015; NAYLOR; HIGGINS, 2017).

A busca por novas fontes de materiais graxos de menor valor agregado, que não concorram com a indústria alimentícia e que possam ser empregados na indústria oleoquímica, sobretudo para a produção de biocombustíveis, tem

aumentado nos últimos anos. Deste modo, óleos residuais provenientes da cocção de alimentos, gorduras de esgoto e óleos obtidos a partir de espécies exóticas, como pinhão-manso, buriti, macaúba, tucumã, entre outros, tem recebido atenção. No entanto, estes materiais graxos apresentam grandes quantidades de AGL em sua composição, dificultando a sua conversão em biodiesel com o emprego de catalisadores alcalinos, exigindo outra rota para produção dos monoésteres graxos. Além disso, é importante ressaltar que muitas dessas fontes de materiais graxos não apresentam um estudo de viabilidade econômica, socioambiental e de cadeia produtiva estabelecidas (CANAKCI; SANLI, 2008; BERGMANN et al., 2013; RAMOS et al., 2017).

Diante disso, muitas atenções estão voltadas em avaliar o potencial das microalgas como fonte oleaginosa para a produção de bioprodutos. As microalgas apresentam várias vantagens sobre as demais oleaginosas, tais como crescimento rápido, elevado conteúdo em lipídios (podendo alcançar de 5 a 77% de lipídios em biomassa seca de acordo com a espécie), altas taxas de produção de biomassa e exigem menores áreas de cultivos (lagos, *raceways* e fotobiorreatores) (CHISTI, 2008; COUTINHO; BOMTEMPO, 2011; MERCER; ARMENTA, 2011). No entanto, de acordo com Ramos et al. (2017), o emprego das microalgas como fonte de matéria graxa apresenta algumas barreiras, como o alto custo na formulação dos meios de cultivo mais convencionais, complexidade no cultivo em reatores autotróficos (fotobiorreatores) e reatores heterotróficos em larga escala, alta demanda energética na colheita, secagem e extração da biomassa de microalgas, baixa estabilidade oxidativa, alta acidez do material lipídico isolado e a resistência ao uso de organismos geneticamente modificados em alta escala de produção.

Nesse sentido, a identificação de uma matéria-prima abundante, barata e de boas propriedades pode ser de importância absolutamente estratégica, algo que muitas vezes exigirá alterações tecnológicas importantes no processo de produção e que se adeque as exigências estabelecidas pelas especificações como estabilidade oxidativa e viscosidade. Estas propriedades estão relacionadas diretamente a composição química dos óleos e gorduras, da qual importam fundamentalmente os teores de ácidos graxos saturados e insaturados que os compõem bem como a variação do tamanho dessas cadeias. Elevados teores de ácidos graxos insaturados conduzem a reações de oxidação, o que acarreta a um menor tempo de armazenamento. Elevados teores de ácidos graxos saturados

umentam a viscosidade e, em baixas temperaturas, cristalizam ocasionando problemas operacionais como baixa fluidez e entupimento dos filtros (RAMOS et al., 2017).

Deste modo, o presente trabalho foi dirigido ao estudo de reações simultâneas de esterificação e transesterificação de óleos ácidos extraídos da biomassa de microalgas *Acutodesmus obliquus* e dos produtos da hidrólise do óleo de palma refinado, empregando o estearato de zinco como precursor catalítico, para a obtenção de monoésteres etílicos. Assim, este trabalho contribui com o desenvolvimento de uma rota tecnológica que tolere as adversidades na composição da matéria-prima, como acidez, umidade e de outros contaminantes, impróprios para o uso direto em reações de alcoólise alcalina convencional. Do mesmo modo, o emprego do etanol como reagente traz benefícios, uma vez que, é um reagente de natureza renovável e produz monoésteres com melhores propriedades combustíveis e de fluxo a baixas temperaturas. Além disso, a diversificação das matérias-primas e rotas tecnológicas empregadas na obtenção de monoésteres permite a expansão do setor industrial para regiões hoje carentes desta atividade industrial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

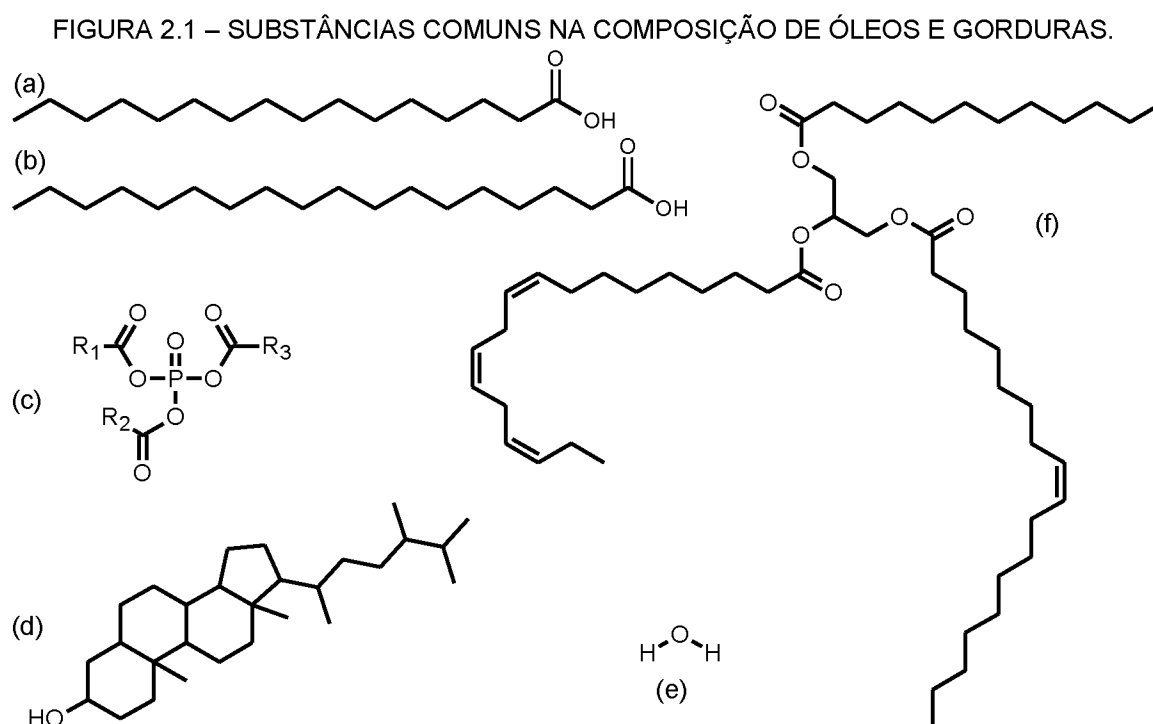
1.1. MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE MONOÉSTERES GRAXOS

O segmento de oleoquímicos abrange os produtos químicos derivados de óleos e gorduras de origem animal e vegetal. A partir destas matérias-primas são obtidos oleoquímicos básicos, que podem ser classificados em ácidos graxos, álcoois graxos, glicerina, monoésteres graxos, óleos epoxidados, entre outros. De acordo com LMC International (2018), a produção mundial de óleos e gorduras em 2017 alcançou a marca de 188 milhões de toneladas (Mt), no qual 141 Mt, que corresponde a 75% da produção de óleo e gorduras, foram destinados à indústria alimentícia e 47 Mt, que corresponde a 25%, foram destinados à indústria oleoquímica. Destes 25%, 15% (28,2 Mt) são empregados para a produção de biodiesel e apenas 10% para a indústria química.

Óleos ou gorduras são substâncias hidrofóbicas, portanto, insolúveis em água, que pertencem a classe química dos lipídios. Estes podem ser de origem vegetal, animal ou microbiana. A diferença entre óleos e gorduras reside na

aparência física que, de acordo com a Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), óleos se apresentam na forma líquida a 25°C e gorduras se apresentam na forma sólida ou pastosa a 25°C. As substâncias mais comuns que fazem parte da composição de óleos e gorduras são os triacilglicerídeos (TAG) (componentes majoritários) e, em menor quantidade, os ácidos graxos livres, água, fosfolipídios, esteróis, entre outros (SINGH; SINGH, 2010; RAMOS et al., 2017). Na FIGURA 2.1 é mostrado alguns destes compostos e na TABELA 2.1 a composição química de diferentes tipos de óleos e gorduras.

Os TAG são ésteres formados pela esterificação de três mols de ácidos graxos com um mol de glicerol (FIGURA 2.1f). Os ácidos graxos que os constituem podem ser saturados e/ou insaturados de cadeia longa (SINGH; SINGH, 2010). De acordo com Ramalho e Suarez (2013), os TAG são constituídos por diferentes ácidos graxos, embora, os mais comuns são os ácidos esteárico, palmítico, linoleico e linolênico, em destaque na TABELA 2.1.



FONTE: Adaptado de RAMOS et al. (2017).

LEGENDA: (a) Ácido palmítico (C16:0); (b) Ácido esteárico (C18:0); (c) Fosfolipídios; (d) Campesterol; (e) Água; (f) Triacilglicerídeo. R₁, R₂ e R₃ representam os grupos alquila.

TABELA 2.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM ÁCIDOS GRAXOS DE DIFERENTES TIPOS DE MATÉRIAS-PRIMAS.

Ácido graxo		Matérias-Primas						
		Soja	Palma	Colza	Girassol	Bovina	Microalgas	Suínos
C12:0	Láurico	0,1	-	-	-	0,1	0,1	0,3
C14:0	Mirístico	0,2	0,9	0,1	0,1	2,7	0,4	1,3
C16:0	Palmítico	11,0	43,7	2,8	5,5	28,9	25,0	23,8
C16:1	Palmitoléico	0,2	0,1	0,2	0,1	2,3	5,0	2,7
C17:0	Heptadecanóico	-	-	-	-	0,1	1,0	-
C18:0	Esteárico	4,2	4,5	1,3	4,7	26,5	10,0	13,5
C18:1	Oleico	21,8	39,8	23,8	19,5	43,0	22,0	41,2
C18:2	Linoleico	53,3	10,5	14,6	68,5	1,8	4,0	10,2
C18:3	Linolênico	7,5	0,3	7,3	0,1	0,7	12,0	1,0
C20:0	Araquídico	0,3	0,2	0,7	0,3	0,3	0,8	0,3
C20:1	Gadoléico	0,2	-	12,1	0,1	0,2	3,0	-
C22:0	Behênico	0,5	-	1,4	0,9	0,1	0,2	-
C22:1	Erúcido	0,3	-	34,8	-	-	-	-
C24:0	Lignocérico	0,4	-	1,0	0,2	-	0,4	-

FONTE: Adaptado de (RAMOS et al., 2011; GHASEMI et al., 2012; TOBERGTE; CURTIS, 2013).

LEGENDA: Cn:m. n:corresponde ao número de carbonos na cadeia. m: número de insaturações.

As propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras são determinadas pela natureza e proporção dos ácidos graxos que os constituem. TAG líquidos à temperatura ambiente são constituídos majoritariamente por ácidos graxos insaturados, enquanto os TAG sólidos à temperatura ambiente são constituídos predominantemente por ácidos graxos saturados. Em outras palavras, os ácidos graxos insaturados apresentam ponto de fusão mais baixos que os ácidos saturados, por exemplo, o ácido oleico apresenta ponto de fusão (PF) de 16,3°C e o ácido esteárico apresenta PF de 69,6°C. A variação no ponto de fusão destes ácidos graxos está relacionada ao “empacotamento” das cadeias carbônicas, ou seja, nos ácidos graxos insaturados, que exibem isomeria geométrica Z (FIGURA 2.1f), a ligação dupla promove uma torção na cadeia carbônica de tal forma que as interações intermoleculares entre elas são reduzidas. Além disso, quanto menor for a interação entre as cadeias, menor será a viscosidade de óleos e gorduras. Já no caso dos ácidos saturados (FIGURA 2.1a e 2.1b), a linearidade, bem como o tamanho da cadeia carbônica, favorecem uma maior interação intermolecular devido à proximidade entre estas e, portanto, pontos de fusão mais altos. Logo, quanto maior a atração entre essas cadeias, maior será a viscosidade de óleos e gorduras. Por outro lado, no caso de insaturações com isomeria E, as interações

entre as cadeias não são comprometidas, sendo verificadas interações quase tão fortes quanto em cadeias saturadas com elevados pontos de fusão, tais como, por exemplo, dos ácidos elaídico e linolelaídico, com pontos de fusão de 44°C e 28°C, respectivamente (RAMALHO; SUAREZ, 2013; RAMOS et al., 2017).

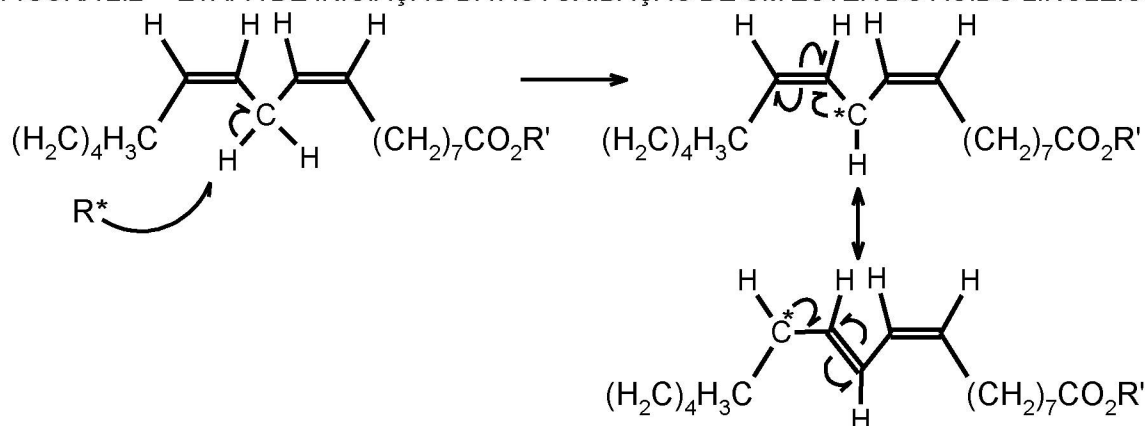
Matérias-primas com elevados valores de viscosidade ou elevados números de insaturações não são ideais para a produção de biodiesel, à medida que essas propriedades são transferidas para o biocombustível. No entanto, tais problemas podem ser contornados com o emprego de aditivos (MUNIZ-WYPYCH et al., 2016). Matérias-primas que apresentam elevados números de insaturações, isto é, com elevados números de iodo, tendem a ter maior suscetibilidade à oxidação (rancificação), o que proporciona um menor tempo de armazenamento, ao passo que, quando oxidadas, se tornam inadequadas para o uso direto em motores do ciclo Diesel (RAMOS et al., 2011, 2017). A rancificação oxidativa de compostos insaturados ocorre na presença de oxigênio seja ela via autooxidação ou fotoxidação.

Na FIGURA 2.2 é mostrada a etapa inicial da oxidação de um éster do ácido linoleico. As etapas de iniciação e propagação dependem do quão facilmente os hidrogênios alílicos ou *bis*-alílicos possam ser removidos das cadeias de ácidos graxos. Já se sabe que há uma considerável diferença de reatividade entre esses dois tipos de hidrogênios e, de acordo com Gunstone (1984), a energia necessária para a remoção de um átomo de hidrogênio em um grupo metilênico saturado, metilênico alílico e *bis*-alílico do linoleato, por exemplo, é de 100, 75 e 50 kcal mol⁻¹, respectivamente. Assim, como mostrado na FIGURA 2.2, na etapa de iniciação, radicais alquila são formados pela remoção do hidrogênio *bis*-alílicos pelo oxigênio (R*) e são rapidamente convertidos a peróxi-radicaís na etapa de propagação e em sequência, a hidroperóxidos, processo conhecido como rancificação oxidativa (DOMINGOS et al., 2007). A rancificação oxidativa pode ser inibida pelo uso de atmosfera inerte durante o armazenamento, controle de luz (fotoxidação), ausência de metais (Fe, Cu) e calor e pela adição de antioxidantes naturais ou sintéticos que retardem estes processos oxidativos (DOMINGOS et al., 2007; RAMOS et al., 2017).

Altos valores de viscosidade, conforme já citado, são próprios de matérias-primas com alto conteúdo de ácidos graxos saturados que, devido à linearidade, bem como ao tamanho da cadeia carbônica, favorecem uma maior interação

intermolecular e, conseqüentemente, maior atração entre as cadeias. Elevadas viscosidades proporcionam uma atomização ineficiente no interior da câmara de combustão, que gera acúmulos em filtros e sistemas de injeção e, por extensão, compromete a vida útil e o desempenho dos motores (KNOTHE; KRAHL, JÜRGEN; et al., 2010). Entretanto, estes problemas podem ser superados pela adição de aditivos (ROY et al., 2014; VIJAY KUMAR et al., 2017).

FIGURA 2.2 – ETAPA DE INICIAÇÃO DA AUTOXIDAÇÃO DE UM ÉSTER DO ÁCIDO LINOLÉICO.



FONTE: Adaptado de Solomons e Fryhle (2011).

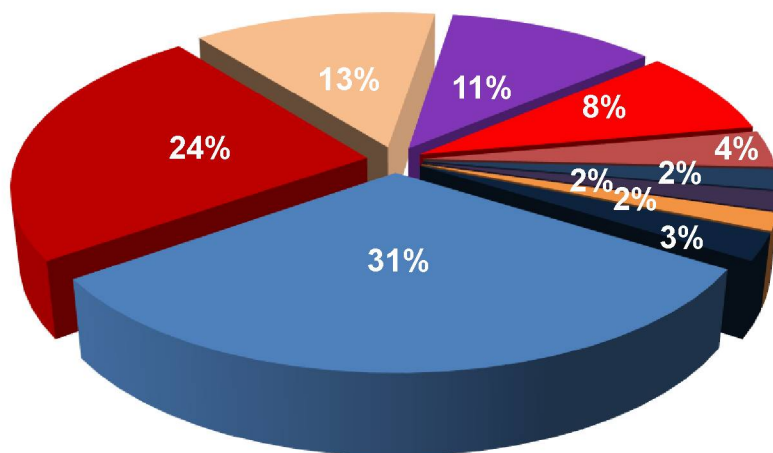
LEGENDA: R^* representa radical e R' representa o grupo alquila.

Desta maneira, a matéria-prima ideal para produção de biodiesel, de acordo com Knothe et al. (2010) e Muniz-Wypych et al. (2016), deve conter cerca de 95% de ácidos graxos insaturados (71,2% de ácido oleico, 21,4% de ácido linoleico e 2,2% de ácido linolênico) e 5% de ácidos graxos saturados (2,1% de ácido palmítico, 1,0% de ácido esteárico e 2,0% outros saturados). Sendo assim, segundo Ramos et al. (2017), até o presente momento não existe matéria-prima oleaginosa ideal e o ajuste destas propriedades tem sido realizado pela mistura de matérias-primas e, principalmente, pelo emprego de aditivos.

As fontes de óleos e gorduras mais consumidas no mundo pela indústria (alimentícia e oleoquímica) em 2018 são apresentadas na FIGURA 2.3. Dentre estas, destacam-se a palma, a soja, as gorduras e a colza, que são as mais aplicadas na produção de biodiesel e na indústria química em geral, pois já apresentam viabilidade técnica, econômica e ambiental para a produção, bem como para extração dos óleos e gorduras bem definidas (KOHLHEPP, 2010; RAMOS et al., 2011). Dentre as matérias-primas citadas na FIGURA 2.3, é importante ressaltar que, 75% de toda a produção é empregada na indústria alimentícia e apenas 25% (15% biodiesel e 10% indústria química) são utilizados

para produção de oleoquímicos. Assim, conforme já citado, a produção de biodiesel fica à mercê da demanda e preços destas commodities. Diante disto, a busca por novas fontes de materiais graxos que não concorram com as empregadas na indústria alimentícia tem sido realizada, mas, ainda, dependem de uma avaliação detalhada sobre suas respectivas cadeias produtivas e análise de viabilidade econômica e socioambiental (RAMOS et al., 2017).

FIGURA 2.3 – ÓLEO E GORDURAS MAIS CONSUMIDOS NO MUNDO EM 2018.



FONTE: Adaptado de OIL WORLD (2018).

LEGENDA: ■ Palma, ■ Soja, ■ Gordura animal, ■ Colza, ■ Girassol, ■ Palmiste, ■ Algodão, ■ Amendoim, ■ Milho e ■ Outros.

De acordo com Almeida et al. (2017), o óleo de palma é o mais produzido no mundo e o terceiro mais empregado na produção de biodiesel. O óleo de palma é obtido dos frutos da *Elaeis guineenses*, planta de origem na Nova Guiné, de cultivo perene e vida útil de 20 a 30 anos. Do fruto da palma (FIGURA 2.4), são extraídos por prensagem dois tipos de óleo: da polpa se obtém o óleo de palma que, em temperatura ambiente, apresenta-se em estado semissólido, constituído por AGL e acilglicerídeos (TAG, DAG e MAG), destes 50% são de compostos graxos saturados (sobretudo palmítico), 40% de monoinsaturados (em especial o oleico) e 10% de poli-insaturados (essencialmente linolênico). Esse óleo possui finalidade alimentícia. Já o óleo de palmiste é obtido do caroço do fruto da palma e difere em sua composição em relação ao óleo de palma por apresentar 80% de ácidos carboxílicos saturados, em especial o láurico, que possui larga aplicação na indústria oleoquímica na produção de cosméticos (BABICZ, 2009; VOLL et al., 2012; BORGES et al., 2016). O elevado teor de compostos graxos saturados apresentados pelo óleo de palma causa problema quando empregado como

biocombustível (biodiesel) em regiões frias (temperaturas inferiores à 16°C), tais como, interrupções no fluxo e entupimento dos filtros proporcionado pela cristalização dos ésteres graxos saturados (MUNIZ-WYPYCH et al., 2016).

FIGURA 2.4 – ÁREA DE CULTIVO E O FRUTO DE PALMA.



FONTE: Adaptado de Nahum e Malcher (2012).

A produção mundial de óleo (palma + palmiste) foi de 62,35 milhões de toneladas na safra de 2014/2015, abrangendo cerca de 38% de toda a produção. Os maiores produtores são a Malásia (25.250.000 ton ano⁻¹) e a Indonésia (18.100.000 ton ano⁻¹) responsáveis por 85% da produção mundial (USDA, 2016). O Brasil está entre os dez maiores produtores mundiais e a produção foi de 300.000 ton ano⁻¹ (USDA, 2016) concentradas nos estados do Pará, Amapá e Bahia, pois, a região apresenta clima favorável e proporciona altos ganhos de produtividade (BABICZ, 2009; VOLL et al., 2012; USDA, 2016; BORGES et al., 2016).

Segundo RAMOS et al. (2017), a matéria-prima oleaginosa ideal para produção de biodiesel é dependente da disponibilidade desta em cada região ou país. Globalmente destacam-se, como já citado, o emprego de óleo de colza, soja, palma (dendê), de acordo com a disponibilidade regional e os arranjos produtivos locais. No Brasil, por exemplo, as fontes de óleo e gorduras para a produção de biodiesel já estabelecidas compreendem a soja, que supre entre 74,14% da produção, seguida pelo sebo bovino com aproximadamente 11,80% e 14,06% distribuídos entre caroço de algodão, a palma africana (dendzeiro), além de matérias-primas de menor valor agregado, como gorduras e óleo de vísceras de aves, suínos, peixes e óleos residuais (ANP, 2018).

Por conseguinte, as matérias-primas apontadas na FIGURA 2.3, em maior proporção, são também empregadas na indústria alimentícia, com ênfase para os

óleos vegetais refinados. Deste modo, a produção e o preço final do biodiesel fica refém não apenas do cultivo de oleaginosas mas, também, da disponibilidade de óleos vegetais refinados para tal (GHOREISHI; MOEIN, 2013; NAYLOR; HIGGINS, 2017). No entanto, com o propósito de reduzir custos, matérias-primas não refinadas ou de baixa qualidade, por exemplo, babaçu, buriti, macaúba, pinhão-manso, entre outras, podem ser utilizadas na produção de biodiesel por serem mais baratas evitando, assim, a concorrência entre a produção de energia e de alimentos (RAMOS *et al.*, 2011; KUSS *et al.*, 2015; NAYLOR; HIGGINS, 2017).

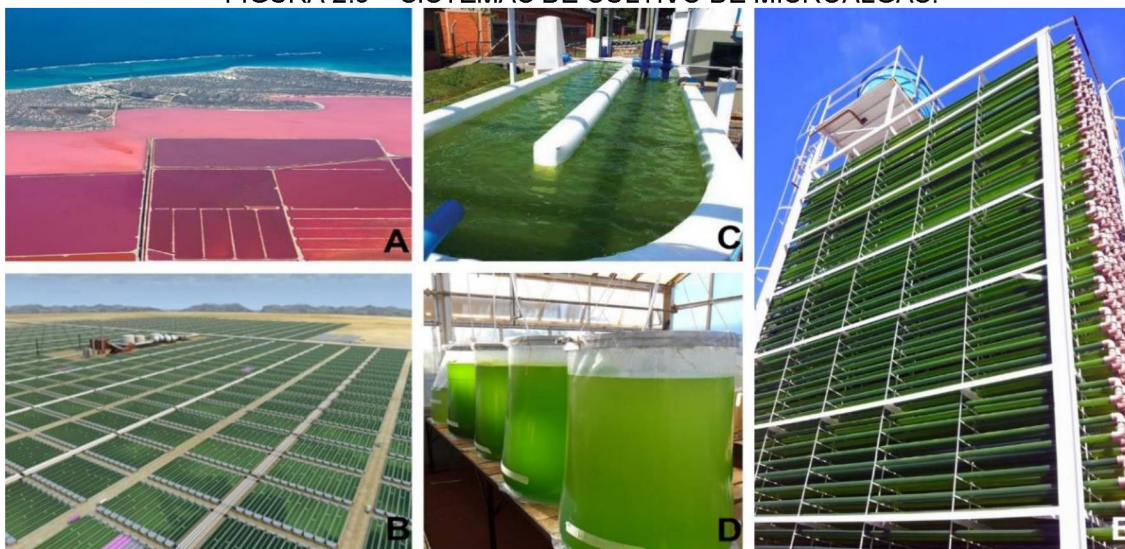
Face ao exposto, as microalgas aparecem como fonte oleaginosa em potencial para produção de monoésteres alquílicos. As microalgas são organismos que podem ser encontrados em ecossistemas aquáticos e terrestres, que podem viver isoladas ou em colônias. Variam em tamanho, morfologia e são compostas basicamente de proteínas, carboidratos, vitaminas, pigmentos e lipídios (ONCEL, 2013). Aproximadamente 30.000 espécies já foram descritas mas, de acordo com Lima *et al.* (2017), estima-se que existam mais de 200.000 espécies. As microalgas possuem grande importância biológica, ecológica e econômica. Em termos biológicos, o valor deste grupo de organismos reside na estruturação da atual atmosfera terrestre, possibilitando a vida sobre a superfície da Terra dos seres vivos aeróbicos. O fato de se constituírem produtores primários atribui às algas a importância ecológica, na medida em que estas sustentam a vida nos mares e oceanos, desempenhando, assim, um papel ecológico fundamental na manutenção destes ecossistemas (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004). Já a importância econômica é determinada pela diversidade de usos das algas desde a indústria alimentícia à de medicamentos, de imunes estimulantes a biocombustíveis, da cosmética à agricultura.

O cultivo de microalgas apresenta vantagens consideráveis se comparada ao das matérias-primas tradicionais, como: (i) alta produtividade (10 a 100 vezes maior do que as culturas agrícolas tradicionais); (ii) captura de carbono altamente eficiente; (iii) elevado teor de lipídios (podem acumular até 70% de lipídios) ou amido (produção de biocombustíveis); (iv) cultivo em água do mar, salobra, doce e em águas residuais; e (v) produção sobre terras não agricultáveis (LEE, 2011; SCHERER, 2015).

O cultivo de microalgas pode ser realizado em sistemas abertos, fechados ou híbridos. O método de cultivo mais utilizado é o do sistema aberto (FIGURA

2.5A, B e C) e estes podem ser em lagoas extensivas, tanques circulares ou circuitos fechados com a presença de pás, conhecidos como “*raceways*”, que realizam a distribuição de micronutrientes no meio e a ressuspensão da biomassa (BAUMGARDT, 2013; SCHERER, 2015; LIMA, 2017). O sistema aberto apresenta a vantagem de menor custo se comparado ao fechado e a desvantagem de serem mais susceptíveis as contaminações.

FIGURA 2.5 – SISTEMAS DE CULTIVO DE MICROALGAS.



FONTE: Adaptado de BAUMGARDT (2013).

LEGENDA: A – Lagoas extensivas; B – “*raceways*”; C – “*raceways*” imagem ampliada; D – Bolsas plásticas; E – Fotobioreator.

Os sistemas fechados (FIGURA 2.5D e 2.5E) são mais flexíveis e podem ser otimizados de acordo com as características biológicas e fisiológicas das espécies de microalgas utilizadas para o cultivo. Além disso, apresentam menores perdas de água por evaporação, redução da contaminação por outros microrganismos, facilidade na colheita de biomassa, maior controle das trocas gasosas entre o cultivo e o ar atmosférico, redução de espaço, maior rendimento por unidade de área e volume e cultivos com alto grau de pureza. A desvantagem encontra-se nos altos valores dos materiais para construção (SCHERER, 2015).

Vários fatores influenciam o crescimento de microalgas, dos quais se destacam: a luz; a temperatura; os nutrientes; o pH; o oxigênio; o substrato utilizado nos cultivos heterotróficos e mixotróficos; problemas de contaminação por outras microalgas, fungos, bactérias e leveduras, principalmente nos cultivos heterotróficos (SOUZA, 2016). Assim, de acordo com Souza et al. (2017), a combinação de fatores primários (espécie ou cepa de microalgas) e de secundários (condições de cultivo) são a resposta para um cultivo equilibrado. Igualmente, a

produção de ácidos graxos ocorre sob condições ótimas de cultivo (HALIM et al., 2012). O acúmulo de TAG e AGL só ocorrem quando as microalgas são colocadas sob condições de estresse, no cultivo, impostas por estímulos ambientais, químicos ou físicos, atuando individualmente ou em conjunto.

Os principais estímulos físicos são a temperatura e intensidade da luz. Estímulos esses que, geralmente, agem em conjunto e atuam sobre a composição dos ácidos graxos associados à estruturação das membranas celulares das microalgas, em outras palavras, relacionadas à fluidez e funcionalidade. Assim, baixas temperaturas e baixas intensidades de luz desaceleram o crescimento e estimulam o aumento dos cloroplastos a fim de compensar a redução do metabolismo, principalmente a fotossíntese (GONZALEZ-FERNANDES; MUÑOZ, 2017). Essas condições proporcionam um aumento na composição de ácidos graxos insaturados, poli-insaturados e lipídios polares (componentes estruturais das membranas celulares, por exemplo: glicolipídios e fosfolipídios) que, de acordo com Khotimchenko e Yakovleva (2005), modulam a eficiência do fotossistema e regulam o fluxo entre membranas celulares.

O aumento da temperatura e da intensidade da luz, aumenta a concentração de ácidos graxos saturados e favorece a formação de lipídios de armazenamento (lipídios neutros - TAG). Assim, a fotossíntese aumenta com a maior incidência de luz, acarretando o acúmulo de lipídios neutros. A queda na concentração de ácidos graxos insaturados está associada às altas incidências de luz que proporcionam danos ao sistema fotossintético (cloroplastos), uma vez que, em especial os ácidos graxos poli-insaturados (PUFAs), atuam como “filtros solares” na redução dos danos causados pelos raios ultravioletas (UV) a esses sistemas (KHOTIMCHENKO; YAKOVLEVA, 2005; GONZALEZ-FERNANDES; MUÑOZ, 2017).

Os principais estímulos químicos que atuam sobre a composição dos ácidos graxos são a limitação de nutrientes e o pH. Os nutrientes podem estimular ou inibir o crescimento da microalga e os principais são: o carbono; o nitrogênio; o fósforo; e o ferro (SOARES et al., 2010). No entanto, a síntese de lipídios neutros ou hidratos de carbono é estimulada pela limitação de nitrogênio. A deficiência de nitrogênio no meio de cultura faz com que ocorra maior acúmulo de substâncias de reserva, como, por exemplo, lipídios (SOARES et al., 2010; AGROENERGIA, 2016; SOUZA, 2016).

O aumento do pH no meio de cultivo das microalgas está associado ao consumo das formas inorgânicas do carbono proporcionadas pelo aparato fotossintético desses micro-organismos ao transportarem íons hidróxido para o interior da célula (CUARESMA et al., 2006; CENCIANI, K., 2011). Em cultivos mixotróficos ou heterotróficos, em que geralmente, é adicionado uma fonte de carbono orgânico, o substrato adicionado ao meio de cultivo e sua concentração podem alterar o pH e, deste modo, o pH influencia diretamente na remoção do nitrogênio e fósforo pela volatilização da amônia e na precipitação do ortofosfato (SOUZA et al., 2017).

Contaminantes, tais como fungos e bactérias, são um grande problema nos cultivos de microalgas, principalmente, em cultivos heterotróficos em que é adicionada uma fonte de carbono orgânico. Fungos e bactérias apresentam crescimento rápido afetando, assim, a produtividade das microalgas. Portanto, procedimentos de esterilização e operação asséptica devem ser empregados, mantendo assim os contaminantes dentro dos limites não prejudiciais. Para isso, frequentemente é utilizado uma combinação de antibióticos, afim de se obter uma biomassa livre dessas impurezas (CENCIANI, 2011).

Inúmeras cepas de microalgas demonstraram resistência a contaminantes, bem como potencial para armazenar mais de 50% de sua biomassa com lipídios (TABELA 2.2), em sua maioria TAG. Portanto, a produtividade lipídica é dependente da linhagem, mas responde a muitos fatores, como luz e temperatura, cultivo sob privação de nutrientes e limitação e/ou estresse com íons metálicos (ADAMS et al., 2013; CAMPENNI' et al., 2013; ZHU et al., 2013; LI et al., 2014; YANG et al., 2014; PARANJAPE et al., 2016).

TABELA 2.2 – CONTEÚDO LIPÍDICO EM ALGUMAS MICROALGAS (% MATÉRIA SECA).

Espécie	Lipídios (%)
<i>Acutodesmus obliquus</i>	22
<i>A. dimorphus</i>	40
<i>Chlorella vulgaris</i>	56
<i>C. emersonii</i>	63
<i>C. prothecoides</i>	55
<i>C. sorokiana</i>	22
<i>C. minutissima</i>	57
<i>Dunaliella bioculata</i>	8
<i>D. salina</i>	20
<i>Neochloris oleobundans</i>	65
<i>Spirulina maxima</i>	9

FONTE: Adaptado de GONZALEZ-FERNANDES; MUÑOZ, (2017).

Após o cultivo das microalgas, as etapas subsequentes incluem: a colheita; a secagem ou desidratação; e a extração lipídica (BRENNAN; OWENDE, 2010; AMARO et al., 2011). Estas etapas apresentam desvantagens e aumentam os custos do produto final, pois, quando colhidas, as microalgas precisam ser concentradas (drenadas/desidratadas) e para isso métodos de separação sólido-líquido, tais como centrifugação, filtração e floculação são empregados e consomem energia, bem como a etapa de secagem em estufa que, em média, consome 85% de toda energia empregada no processo (HALIM et al., 2012; YANG et al., 2015). Um dos gargalos para a utilização das microalgas como fonte de lipídios encontra-se nos processos de extração destes, requerendo solventes específicos e atóxicos, que evitem a extração dos contaminantes não-lipídicos indesejáveis, tais como pigmentos, proteínas, carboidratos e água (AMARO et al., 2011; MERCER; ARMENTA, 2011; TAHER et al., 2011; KIM et al., 2012).

Diversos procedimentos têm sido empregados na extração de óleo das microalgas, tais como prensagem mecânica e homogeneização, fluídos supercríticos, extração enzimática, batedor de grânulos, choque osmótico, micro-ondas, extração por solventes (Soxhlet, Bligh & Dyer, Folch), ultrassom, entre outros. A maioria dos métodos se baseia no rompimento da parede celular, tendo como objetivo liberar o óleo localizado no interior das células. Já as metodologias Bligh & Dyer e Folch consistem no processo de extração a frio, com o emprego de uma mistura de solventes clorofórmio, metanol e água, em diferentes proporções e vigorosa agitação. O método Folch difere do método Bligh & Dyer por não empregar água em sua mistura de solventes. Estes processos devem ser o mais eficiente tanto energética como economicamente, seletivos, específicos, rápidos, a fim de reduzirem a degradação dos lipídios e triacilglicerídeos (AMARO et al., 2011; FRANCO et al., 2013; SILVA; CORAZZA, 2014).

A extração via Soxhlet ocorre de maneira contínua e seu mecanismo trata da constante evaporação e condensação do solvente, evitando a limitação de transferência de massa por saturação, além de reduzir o consumo deste. Nesse sistema, o solvente é aquecido até sua temperatura de ebulição para em seguida sofrer condensação e entrar em contato com a amostra. Após o acúmulo de solvente condensado exceder a capacidade do extrator, o solvente contendo o extrato retorna ao balão de aquecimento por sifonação. Então, o solvente é novamente evaporado e condensado, completando o ciclo de extração e

promovendo o acúmulo de óleo no balão, propiciando, assim, uma extração exaustiva e que ocorre de forma contínua com a constante renovação do solvente a cada ciclo de extração (HALIM et al., 2012; LIMA et al., 2018).

Em seu estudo, Demirbaş (2009) obteve 29,4 e 14,2% (m/m) de lipídios a partir das microalgas *Chlorella protothecoides* e *Cladophora fracta*, respectivamente, utilizando aparato Soxhlet e solvente *n*-hexano, por um período de 18h. Por outro lado, Brandalize et al. (2017) realizaram a extração de lipídios da microalga *Chlorella pyrenoidosa* por aparato Soxhlet com solventes etanol e *n*-hexano, obtiveram rendimentos em lipídios de 1,78% em *n*-hexano e 11,98% em etanol, por um período de 12h. Lima et al. (2018), utilizando a microalgas *Choricystis minor var. minor*, alcançaram rendimento mássico em lipídios de 30,5% com etanol como solvente e apenas 10,6% em lipídios com *n*-hexano como solvente via aparato Soxhlet, por um período de 12h.

A utilização da técnica de ultrassom melhora significativamente o processo de extração de óleo nas microalgas, além de reduzir os custos, diminuir os tempos de extração e aumentar os rendimentos em compostos graxos. Neste método, o óleo de microalgas é recuperado por cavitação. A cavitação ocorre quando a propagação de ondas ultrassônicas no meio de reação origina uma variação de pressão, levando à formação de microbolhas de vapor no líquido. Como essas bolhas crescem quando a pressão é negativa e comprimem quando a pressão é positiva, um violento colapso das bolhas é promovido. Quando o colapso das bolhas ocorre perto das paredes celulares, causam a ruptura destas, levando à liberação de conteúdo intracelular (BARBOSA e SERRA, 1992; MERCER & ARMENTA, 2011; CRUZ et al. 2013).

Em seus estudos, Shen et al. (2009) avaliaram os efeitos do ultrassom sobre as microalgas *Scenedesmus dimorphus* e *Chlorella protothecoides*, empregando uma mistura de solventes etanol:*n*-hexano na proporção de 1:1 (V/V) à 60 °C e o rendimento em óleo foi de 21,0% (m/m) para *S. dimorphus* e 10,7% (m/m) para *C. protothecoides*. Também, Brandalize et al. (2017) realizaram a extração de lipídios da microalga *Chlorella pyrenoidosa* via ultrassom assistido com etanol e *n*-hexano como solventes à 60 °C, obtendo rendimentos de 14,65% e 2,41%, respectivamente. A natureza química dos lipídios extraídos é apresentada na TABELA 2.3.

Compostos graxos insaturados são predominantes nas microalgas, conforme demonstrado na TABELA 2.3, destacando-se os PUFAs. Este domínio dos ácidos graxos insaturados pode estar relacionado ao período do ano (temperatura e incidência de luz) que foi realizada o cultivo e colheita, bem como as condições empregadas, como temperatura e incidência de luz, conforme descrito anteriormente.

TABELA 2.1 – NATUREZA QUÍMICA DOS LIPÍDIOS EXTRAÍDOS DAS MICROALGAS COM *n*-HEXANO.

Microalga	Composição		
	Saturados	Monoinsaturados	PUFA
<i>Chlorella protothecoides</i>	10,8	24,1	62,8
<i>Cladophora fracta</i>	12,5	33,7	50,9
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	34,4	36,0	7,2
<i>Choricystis minor</i>	23,1	46,1	23,4

FONTE: Adaptado de DEMIRBAŞ (2009), BRANDALIZE et al. (2017), LIMA et al. (2018).

LEGENDA: PUFA – Ácidos graxos poli-insaturados. AGL – Ácidos graxos livres.

Em ambos os métodos, Soxhlet e ultrassom, são empregados solventes para favorecer a extração dos lipídios. Em geral, os solventes mais utilizados são tolueno, éter etílico, clorofórmio, metanol, etanol e *n*-hexano. Em suma, o solvente deve apresentar as seguintes características: ter alta afinidade por lipídios; ter baixo ponto de ebulição; ser atóxico; e reutilizável (BRENNAN; OWENDE, 2010; MERCER; ARMENTA, 2011).

Um mecanismo de ação dos solventes foi proposto por Halim et al. (2012), descrito em cinco etapas. A primeira etapa consiste na exposição da biomassa ao solvente orgânico, seja este polar ou apolar. O solvente forma uma película ao redor da célula e penetra através da parede e membrana celular atingindo o citoplasma. Em seguida, ocorrem as interações com lipídios neutros utilizando forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio com lipídios polares ligados à membrana celular (etapa 2), formando um complexo solvente orgânico-lipídeo (etapa 3). Esse, por diferença de gradiente de concentração, difunde pela membrana e parede celular (etapa 4), passando pela película de solvente orgânico ao redor da célula até atingir a massa de solvente orgânico (etapa 5).

Para Cooney et al. (2009), na etapa 2 descrita no parágrafo anterior, a solubilidade do lipídio em diversos solventes é regida por dois parâmetros independentes (que podem atuar juntos): a entalpia da mistura (ΔH°); e a entropia da mistura (ΔS°). A solubilização do lipídio no solvente é favorecida quando o

processo de dissolução diminui a entalpia, ou seja, $\Delta H^\circ < 0$, e/ou quando o processo de dissolução aumenta a entropia, ou seja, $\Delta S^\circ > 0$. Uma vez que essas duas propriedades são interdependentes, uma mudança favorável a uma pode compensar uma mudança desfavorável à outra (REICHARDT, 2003).

Portanto, como a molécula do lipídio interage com o solvente (forças intermoleculares), produz uma ΔG° favorável à dissolução. A soma total desses dois termos ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) define-se pela contribuição relativa total de todas as forças intermoleculares que ocorrem entre o analito e as moléculas do solvente, tais como forças eletrostáticas, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio. Por conseguinte, o desenvolvimento de qualquer processo de extração baseado em solventes deve incluir a escolha de um solvente ou mistura de solventes que produza um conjunto de interações químicas entre o lipídio e o solvente (REICHARDT, 2003; COONEY et al., 2009).

Como demonstrado, as microalgas apresentam grande potencial para produção de lipídios desde que se escolha a espécie e condições químicas e físicas adequadas para o cultivo. Muitos avanços vêm acontecendo neste campo visando à melhoria genética das cepas para produção de metabolitos como pigmentos, proteínas, açúcares e lipídios. Porém, o emprego das microalgas como fonte para produção de biocombustíveis esbarra nos custos de produção e extração dos lipídios. Logo, é necessária a realização de mais pesquisa para a modificação e aprimoramento de cada etapa do processo de cultivo de microalgas para, principalmente, diminuir os custos envolvidos e difundir o uso dessa biomassa (HALIM et al., 2012).

A produção anual mundial de biomassa de microalgas triplicou no período de 2004 a 2013, quando atingiu a marca de 15 mil ton ano⁻¹ (massa seca). Os principais países produtores são mostrados na TABELA 2.4.

TABELA 2.4 – PRINCIPAIS ESPÉCIES COMERCIAIS DE MICROALGAS E PAÍSES PRODUTORES.

Microalga	Produção Anual (Ton)	País Produtor
<i>Spirulina</i>	3.000	China, Índia, USA, Myanmar, Japão
<i>Chlorella</i>	2.000	Taiwan, Alemanha, Japão
<i>Dunaliella</i>	1.200	Austrália, Israel, USA, China
<i>Aphanizomenon</i>	500	USA
<i>Haematococcus</i>	300	USA, Índia, Israel
<i>Cryptocodinium</i>	240	USA
<i>Schizochytrium</i>	10	USA

FONTE: adaptado de MILLEDGE (2011).

LEGENDA: USA – Estados Unidos da América.

As principais espécies cultivadas pertencem aos gêneros *Arthrospira* (*Spirulina*) e *Chlorella*, sendo utilizadas como fontes de pigmentos para a indústria de cosméticos ou como suplementos proteicos para a alimentação humana e aquicultura. As espécies *Dunaliella salina* e *Haematococcus pluvialis* são usadas como fonte de pigmentos e antioxidantes, como os carotenoides astaxantina, cantaxantina e betacaroteno. Ácidos graxos poli-insaturados ômega-3 e ômega-6, tais como EPA (ácido eicosapentaenoico) e DHA (ácido docosahexaenoico), também são produzidos a partir de microalgas e compõem formulações nutricionais infantis, bebidas e suplementos dietéticos (AGROENERGIA, 2016; CTI, 2016).

No Brasil, mais de 40 laboratórios/instituições de pesquisa mantêm coleções de algas (microalgas, macroalgas e cianobactérias). Dentre estes, estão a Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), que mantém centenas de cepas de microalgas e cianobactérias isoladas de corpos d'água localizados no Estado de São Paulo e regiões adjacentes, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), que criou uma coleção de microrganismos fotossintéticos isolados de vários biomas brasileiros, como Pantanal, Amazônia, Mata Atlântica e Cerrado e a Petrobras, em parceria com a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), iniciou testes de cultivo de microalgas marinhas para a produção de biodiesel em uma planta-piloto construída no Município de Extremoz/RN (AGROENERGIA, 2016; BRASIL; GARCIA, 2016).

A iniciativa privada também está buscando atingir a produção comercial de microalgas no Brasil, destacando as empresas Bunge e a TerraVia, que investiram US\$ 120 milhões na construção de uma planta comercial na cidade de Orindiúva/SP. Esta planta encontra-se em operação desde 2014 e utiliza microalgas que consomem a sacarose produzida na usina de cana-de-açúcar para produzir óleos de alto valor agregado para fins não energéticos que são vendidos a empresas como Natura e Unilever, para utilização em formulações cosméticas e de higiene pessoal. Já a *startup* brasileira Algae (Piracicaba/SP) atua na biofixação de emissões de carbono e biorremediação de efluentes líquidos industriais por meio do cultivo de microalgas, em que a biomassa produzida é utilizada para nutrição animal. O Instituto Fazenda Tamanduá (Patos/PB) é pioneiro no cultivo comercial de *Spirulina* no Brasil e tem como principal vantagem estar muito próxima à linha do Equador, o que garante calor, insolação forte e dias longos, durante todo o ano. A microalga é cultivada em fotobiorreatores e apresenta um rendimento médio de

20 kg de biomassa seca por semana. A Ocean Drop (Itajaí/SC) foi criada com foco no tratamento de efluentes industriais utilizando microalgas, mas redirecionou seu plano de negócios para a venda de *Spirulina* e *Chlorella* (SCHERER, 2015; AGROENERGIA, 2016; BRASIL; GARCIA, 2016; CTI, 2016).

A expectativa é que a produção de microalgas no mundo continue a crescer nos próximos anos, levando ao aumento de escala dessa indústria e à superação dos gargalos atuais. O ganho de escala, por sua vez, possibilitaria o abastecimento de mercados maiores com subprodutos ou excedentes da produção. Algo similar já ocorre nas cadeias produtivas atuais de soja, cana-de-açúcar e milho, em que essas plantas servem de matéria-prima para produção concomitante de alimentos, biocombustíveis e outros bioprodutos. Em um horizonte de médio/longo prazo, um modelo semelhante poderia ser estabelecido para a produção em larga escala de microalgas, como *Chlorella*, visando à obtenção simultânea de produtos como betacaroteno, ração animal e biocombustível, por exemplo.

Em suma, as regiões norte e nordeste apresentam condições favoráveis ao cultivo da palma tanto quanto de microalgas e podem ser uma alternativa interessante para reverter o quadro de pobreza dos que lá habitam além de apresentarem potencial para desenvolvimento da região. Assim, se estes cultivos forem implementados de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, com foco na produção e na inclusão social, por meio da geração de emprego e renda, os objetivos do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) do Governo Federal podem ser atingidos. Nesse sentido, a escolha de uma matéria-prima abundante, de baixo custo, que não concorra com a geração de alimentos e que exiba boas propriedades pode ser de importância estratégica para o emprego na produção de biodiesel e outras aplicações.

2.1. ROTAS TECNOLÓGICAS PARA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS

Os ésteres alquílicos de ácidos graxos (FAAE) são comumente obtidos a partir da modificação química de óleos ou gorduras, através de processos de transesterificação, esterificação e hidroesterificação, que podem ocorrer em meio homogêneo ou heterogêneo. O emprego destes processos está atrelado à qualidade da matéria-prima, ou seja, está relacionado aos teores de

triacilglicerídeos (TAG), ácidos graxos livres (AGL) e umidade (RAMOS et al., 2011, 2017).

2.2.1. ROTA HOMOGÊNEA

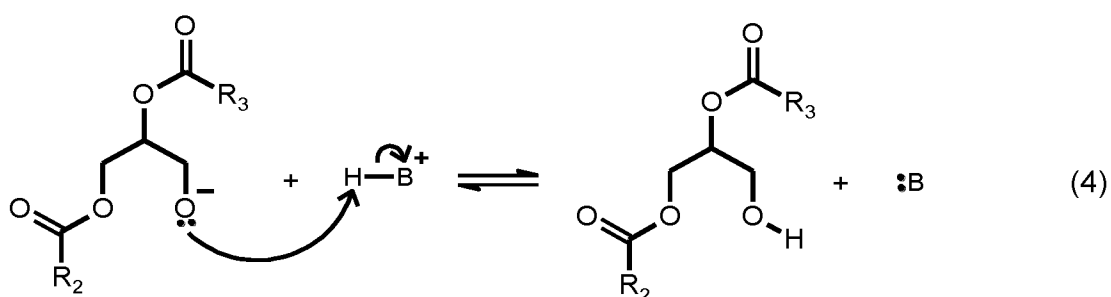
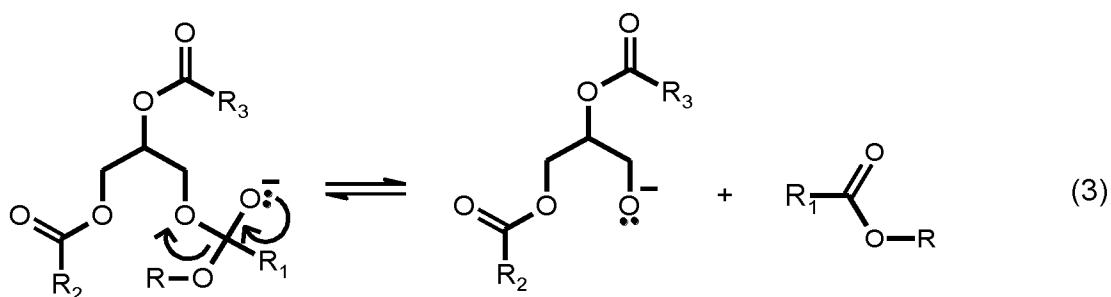
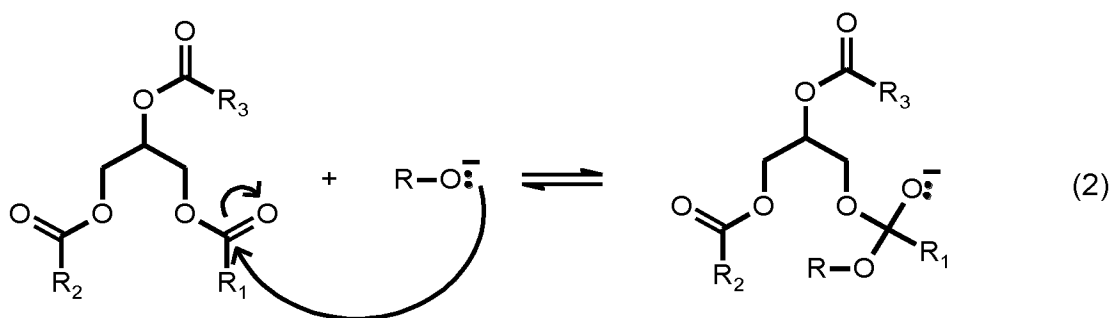
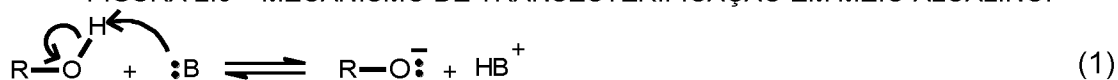
O processo tradicional para a produção de FAAE é a reação de transesterificação de óleos e gorduras em meio alcalino homogêneo. Neste processo, matérias-primas ricas em TAG (usualmente com teores de TAG acima de 98%) reagem com um monoálcool de cadeia curta (metanol ou etanol) em excesso e na presença de catalisador, produzindo FAAE e glicerol. Em outras palavras, consiste na reação de um mol de TAG com três mols de álcool (metanol ou etanol), produzindo três mols de monoésteres graxos e um mol de glicerol (principal coproduto), como demonstrado na FIGURA 2.1 (SCHUCHARDT et al., 1998).

Os íons alcóxidos são os nucleófilos nesta reação. Estes podem ser adicionados diretamente no meio de reação ou podem ser produzidos “*in situ*”, mediante a reação de uma base de Brønsted-Lowry. Geralmente, são utilizados o NaOH ou KOH, com um álcool, conforme apresentado na FIGURA 2.6, etapa 1. Para cada mol de íons alcóxidos gerado “*in situ*”, um mol de água também é produzido. Isto deve ser considerado, pois a água provoca a hidrólise de ésteres e, como consequência, produz sabão, diminuindo assim o rendimento do processo e dificultando as etapas posteriores de purificação do produto e do seu principal coproduto, a glicerina (SCHUCHARDT et al., 1998; RAMOS et al., 2011, 2017).

Ácidos carboxílicos e ésteres possuem carbonos carbonílicos com caráter eletrofílico pouco acentuado se comparados, por exemplo, aos cloretos ácidos, e isso explicado utilizando-se a teoria de orbitais. A sobreposição de um orbital contendo par de elétrons não ligantes do oxigênio com o orbital antiligante (π^*) da carbonila, leva à formação de uma nova ligação π de menor energia. O par de elétrons resultante da quebra da ligação π é deslocando para o átomo de oxigênio induzindo o aumento da energia do orbital molecular π^* e, assim, diminui a eletrofilicidade da carbonila. Mesmo assim, carbonos carbonílicos de ésteres e ácidos carboxílicos atuam como eletrófilo. Isso acontece pelo fato de o oxigênio ser mais eletronegativo do que o carbono, em que ocorre uma polarização da ligação C=O, proporcionada pela distorção nos orbitais moleculares (OM), pois o nível de

energia do OM ligante (π) preenchido se assemelha em energia com ao orbital p do oxigênio. Assim, os elétrons passam mais tempo próximos ao oxigênio. Em contrapartida, o OM vazio (π^* - antiligante) apresenta energia similar ao orbital p do carbono. Desta forma, é mais fácil ocorrer a ligação no OM π^* do carbono (caráter eletrofílico) do que no oxigênio (COSTA et al., 2003; CLAYDEN et al., 2012).

FIGURA 2.6 – MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM MEIO ALCALINO.



FONTE: Adaptado de SCHUCHARDT et al. (1998) e RAMOS et al. (2017).

LEGENDA: R_1 , R_2 e R_3 representam os grupos alquila dos ácidos graxos, R representa o grupo alquila do álcool, B representa uma base de Brönsted-Lowry.

O mecanismo da reação de transesterificação, representado na FIGURA 2.6, consiste no ataque de um bom nucleófilo (íon alcóxido) ao eletrófilo (carbono carbonílico), com a consequente quebra da ligação π da carbonila e o deslocamento de um par de elétrons para o oxigênio, gerando um intermediário tetraédrico (FIGURA 2.6, etapa 2). Por se tratar de uma reação reversível e, para que o

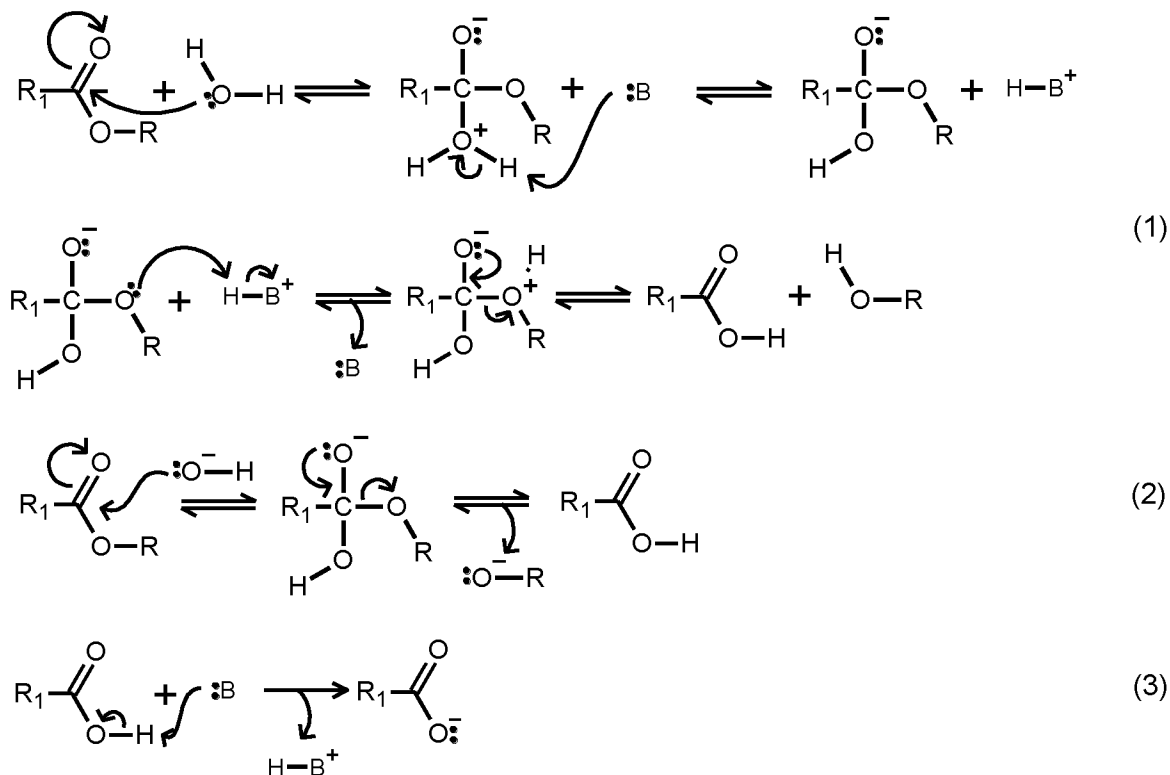
equilíbrio seja deslocado no sentido direto, é comum o uso de álcool em excesso (razões molares iguais ou superiores a 6:1 álcool:óleo). Como resultado, o colapso deste intermediário produz uma molécula de monoéster graxo e uma base conjugada de um diacilglicerídeo (DAG) (com basicidade semelhante ao íon alcóxido) (FIGURA 2.6, Etapa 3) que, após protonada, dá origem ao próprio DAG (FIGURA 2.6, Etapa 4). Esta sequência de reações é repetida por mais duas vezes, com o DAG dando origem a uma molécula de monoacilglicerídeo (MAG) e monoéster graxo e, ao reagir novamente, do MAG resulta uma molécula de glicerol e monoéster graxo, além da base regenerada (SCHUCHARDT et al., 1998; RAMOS et al., 2011, 2017; CLAYDEN et al., 2012).

O processo em meio alcalino é realizado em temperaturas entre 45 e 60°C e alcança altos rendimentos em monoésteres alquílicos (acima de 97%), com tempos reacionais extremamente curtos (30 min). Entretanto, conforme já citado, neste processo, é necessário o emprego de óleos ou gorduras com baixos teores de AGL e umidade para evitar a hidrólise dos monoésteres e a consequente formação de sabão. A FIGURA 2.7 mostra o mecanismo de hidrólise de monoésteres alquílicos na ausência e na presença de um catalisador básico, tal como a reação de saponificação. A hidrólise não catalítica (FIGURA 2.7 etapa 1) ocorre com o ataque do oxigênio nucleofílico da água ao carbono carbonílico seguida pela quebra da ligação π da carbonila e o deslocamento de um par de elétrons para o oxigênio, gerando um intermediário tetraédrico. Por ser uma reação reversível a água deverá estar em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido direto. Em seguida, ocorre a protonação do álcool e, como consequência do colapso do intermediário, há produção de uma molécula de ácido carboxílico e uma de álcool. Este é um processo lento, já que, a água é um nucleófilo neutro (CLAYDEN et al., 2012).

Monoésteres alquílicos também são hidrolisados na presença de catalisadores básicos (FIGURA 2.7 etapa 2) e seguem o mesmo mecanismo da etapa 1, porém, no lugar da água, o nucleófilo que ataca o carbono carbonílico é uma base (íon hidróxido). Além disso, não ocorre a protonação do álcool após a formação do intermediário tetraédrico e, como consequência do colapso do mesmo, há a produção de um mol de ácido carboxílico e um mol de íon alcóxido. Este processo é favorecido quando comparado ao processo não catalítico, pois o íon

hidróxido é uma espécie com carga formal negativa que o torna mais nucleofílico (CLAYDEN et al., 2012).

FIGURA 2.7 – MECANISMO DE HIDRÓLISE DE MONOÉSTERES ALQUÍLICOS E SAPONIFICAÇÃO.



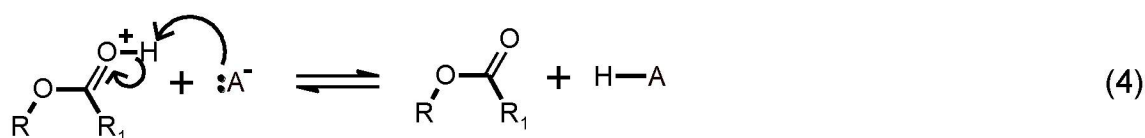
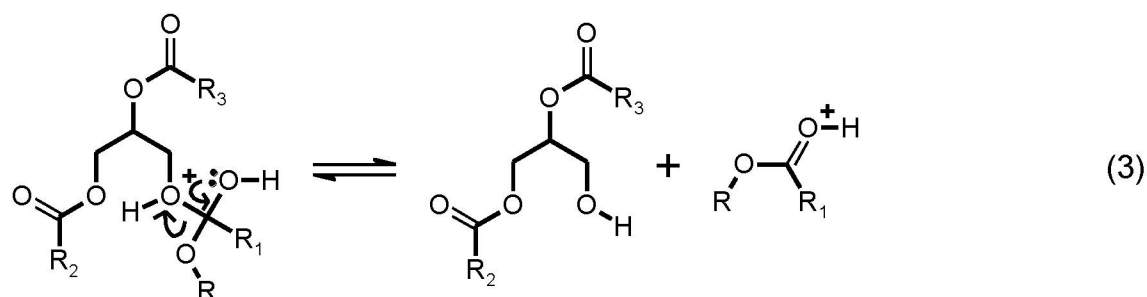
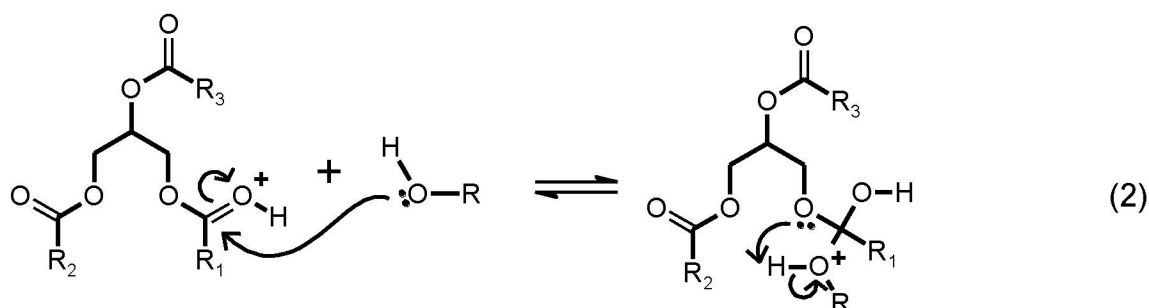
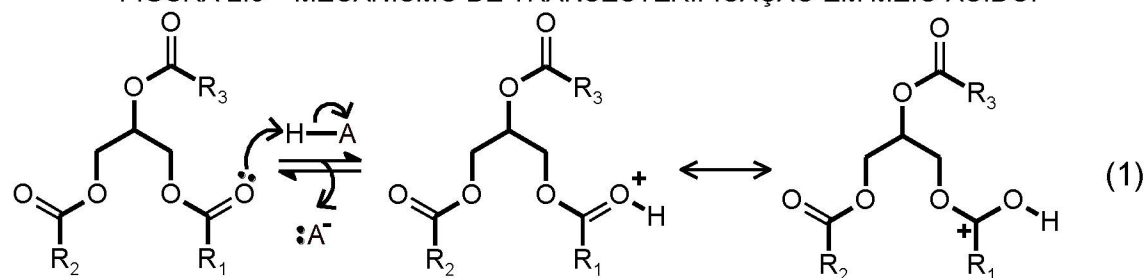
FONTE: Adaptado de (OKA et al., 2002; CLAYDEN et al., 2012).

LEGENDA: R₁ representa o grupo alquila do ácido graxo, R representa o grupo alquila do álcool e B representa uma base.

A saponificação ocorre com a desprotonação do ácido carboxílico gerado na hidrólise pela base, produzindo um ânion carboxilato que interagem com o metal proveniente da base e formam sais de ácidos graxos (reação irreversível), como mostra a FIGURA 2.7 etapa 3. A presença de sabão reduz o rendimento do processo e acarreta na geração de grandes quantidades de efluentes, empregados nas etapas de lavagem para remoção de traços de catalisador, álcool, glicerol e o próprio sabão, bem como a geração de um glicerol impuro (contaminado com catalisador e traços de acilglicerídeos), que elevam o custo do produto final e passam a ser um dos inconvenientes do processo (SCHUCHARDT et al., 1998; DABDOUB et al., 2009; RAMOS et al., 2011, 2017).

Ácidos de Brønsted-Lowry podem ser utilizados como catalisadores em reações transesterificação e esterificação em meio homogêneo, com os ácidos sulfúrico e clorídrico (FIGURA 2.8).

FIGURA 2.8 – MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM MEIO ÁCIDO.



FONTE: Adaptado de SCHUCHARDT et al. (1998) e RAMOS et al. (2017).

LEGENDA: R_1 , R_2 e R_3 representam os grupos alquila dos ácidos graxos, R representa o grupo alquila do álcool, $H-A$ representa um ácido e A^- uma base de conjugada de $H-A$.

O processo consiste na protonação do oxigênio carbonílico, que leva ao aumento do caráter eletrofílico do carbono carbonílico devido à formação de um íon oxônio (FIGURA 2.8, Etapa1). Há ainda um contribuinte de ressonância com carga formal positiva no átomo de carbono, um carbocátion. Este aumento no caráter eletrofílico do carbono carbonílico proporcionado pela formação do íon oxônio favorece o ataque nucleofílico do oxigênio do álcool (o caráter nucleofílico do oxigênio neutro é devido aos seus dois pares de elétrons isolados), levando à formação de um intermediário tetraédrico (FIGURA 2.8, Etapa 2). Após a transferência de próton, têm-se a formação de um DAG e uma molécula de monoéster graxo (FIGURA 2.8, Etapas 3 e 4). O processo é repetido mais duas

vezes, levando à formação de mais duas moléculas de ésteres graxos e uma molécula de glicerol (SCHUCHARDT et al., 1998; RAMOS et al., 2011, 2017).

A presença de água na catálise ácida acarreta a hidrólise dos TAG e dos monoésteres alquílicos, que resulta na formação de AGL. A reação ocorre por meio do ataque nucleofílico da água que, assim como o álcool, apresenta 2 pares de elétrons disponíveis no oxigênio e reage prontamente com o eletrófilo (íon oxônio) (FIGURA 2.7, Etapa 1), portanto, esta deve ser realizada na ausência de água, para evitar a competição entre AGL e monoésteres alquílicos (SCHUCHARDT et al., 1998).

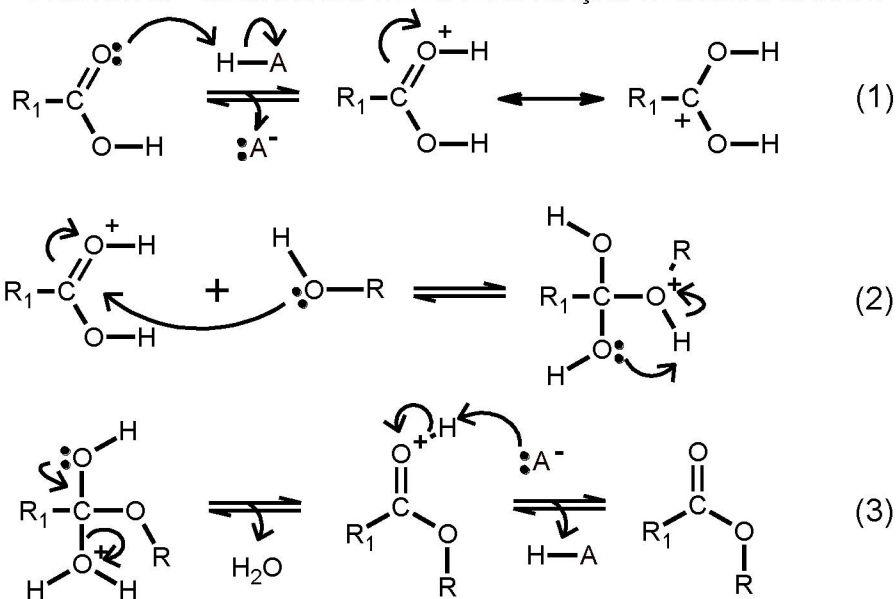
O processo em meio ácido é realizado, usualmente, na temperatura de ebulição do álcool empregado como agente de transesterificação e alcança altos rendimentos em monoésteres alquílicos (acima de 99%) com tempos reacionais longos (acima de 3h) e, além disso, a quantidade de álcool empregada também é maior, quando comparada ao processo alcalino, sendo em média uma razão molar álcool:óleo de 30:1. Outrossim, o emprego de óleos ou gorduras com baixo teor de umidade se faz necessário para evitar a hidrólise dos monoésteres e a queda no rendimento. Outros inconvenientes associados ao emprego de processos ácidos são a corrosão nos reatores, tubulações e equipamentos utilizados e a geração de grandes quantidades de efluentes empregados nas etapas de lavagem para remoção de traços de catalisador, álcool e glicerol (SCHUCHARDT et al., 1998; DABDOUB et al., 2009; RAMOS et al., 2011, 2017; KANDA et al., 2017).

A esterificação de ácidos graxos livres também é um método comum para obtenção de monoésteres de ácidos graxos (biodiesel). Assim como no processo de transesterificação, observa-se que ácido é necessário para protonar o oxigênio da carbonila, aumentando o caráter eletrofílico do carbono devido a formação de um íon oxônio. Há ainda um contribuinte de ressonância com carga formal positiva no átomo de carbono, um carbocátion (FIGURA 2.9, Etapa 1). Em seguida, a espécie eletrofílica sofre ataque nucleofílico do álcool, produzindo o intermediário tetraédrico (FIGURA 2.9, Etapa 2) que, por sua vez, após a transferência de prótons, elimina água e leva à formação do monoéster graxo, além de regenerar o catalisador ácido (FIGURA 2.9, Etapa 3) (SCHUCHARDT et al., 1998; CLAYDEN et al., 2012).

A esterificação é empregada em matérias-primas com elevados teores de AGL (acima de 5%) e, geralmente, é utilizada como método de pré-tratamento de

óleo com elevada acidez, em que os AGL seriam transformados em monoésteres e, os TAG em uma segunda etapa, seriam convertidos em monoésteres via catálise alcalina em meio homogêneo (CORDEIRO et al., 2011; KANDA et al., 2017).

FIGURA 2.9 – MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO GRAXO.



FONTE: Adaptado de SCHUCHARDT et al. (1998) e RAMOS et al. (2017).

LEGENDA: R₁ representa o grupo alquila do ácido graxo, R representa o grupo alquila do álcool, AH representa um ácido e A uma base de Brønsted-Lowry.

A cinética de esterificação de ácidos graxos é mais favorecida que a cinética de transesterificação em meio ácido, visto que alcança o equilíbrio em menos de 1 h, utilizando-se metanol a uma razão molar de 8:1, a temperatura de 60 °C e ácido sulfúrico como precursor catalítico. Mesmo com estas limitações, a reação em meio ácido proporciona a obtenção de elevados rendimentos em monoésteres graxos, sendo vantajosa para o processamento de matérias-primas cuja acidez elevada impossibilita a reação em meio alcalino (CORDEIRO et al., 2011b; RAMOS et al., 2011, 2017).

2.2.2. ROTA HETEROGÊNEA

Uma alternativa para simplificar as etapas de purificação dos monoésteres graxos, minimizar custos e efluentes é a síntese em meio heterogêneo. Entre as vantagens desta rota estão a facilidade de separação do sólido catalítico do meio de reação e a reutilização deste, ao passo que minimiza a geração de resíduos e reduz as etapas de purificação. Além disso, possibilitam o emprego em reações de transesterificação (sólidos ácidos ou básicos) e esterificação/transesterificação

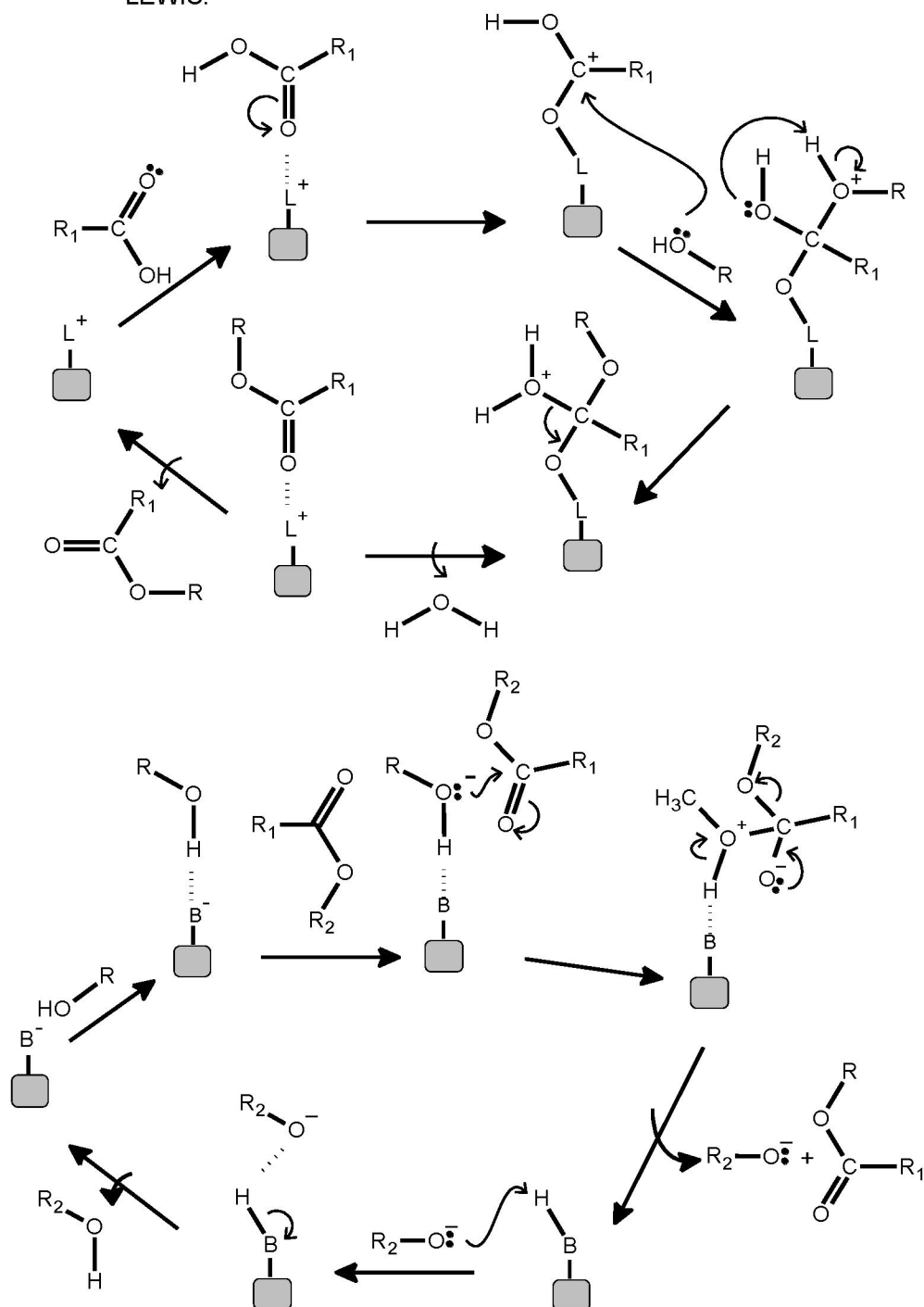
simultâneas de matérias-primas com elevados teores de AGL. Entre as desvantagens e os fatores que limitam o emprego destes na indústria de biodiesel estão os longos tempos de reações (acima de 2 h), as altas temperaturas (superiores a 100 °C), as elevadas razões molares álcool:óleo (30:1), bem como a adequação dos equipamentos já instalados para a rota homogênea (KNOTHE; KRAHL, GERPEN; et al., 2010; CORDEIRO et al., 2011).

Diversas classes de compostos químicos têm sido propostos como catalisadores heterogêneos e a atuação catalítica destes materiais estão associadas aos sítios ácidos ou básicos de Brønsted-Lowry e/ou de Lewis (CORDEIRO et al., 2011; RAMOS et al., 2011).

Um mecanismo comum para uma base de Brønsted-Lowry que atue como sólido catalítico é semelhante ao demonstrado na FIGURA 2.6. O sólido abstrai um próton do álcool empregado na reação formando espécies aniônicas intermediárias (alcóxidos) que atuam como nucleófilos. A sequência do processo é idêntica a catálise homogênea alcalina anteriormente descrita (RAMOS et al., 2017). O mecanismo de ação de um sólido ácido de Brønsted-Lowry é semelhante aos descritos nas FIGURAS 2.8 e 2.9. O processo inicia-se com a protonação do oxigênio carbonílico dos ácidos graxos e/ou acilglicerídeos, levando à formação de íons oxônios. Em seguida, o oxônio sofre o ataque nucleofílico do álcool utilizado como agente de esterificação e/ou transesterificação, que leva à formação de um intermediário tetraédrico, que por sua vez elimina água e/ou acilglicerídeo e monoéster graxo (CORDEIRO et al., 2011; RAMOS et al., 2011).

Dois mecanismos comuns para sólidos que possuem sítios ácidos e básicos de Lewis são mostrados na FIGURA 2.10. A ação dos sólidos catalíticos que possuem sítios ácidos de Lewis ocorre com a adsorção da carbonila dos ácidos graxos e/ou acilglicerídeos pelo catalisador devido à interação ácido-base entre par de elétrons do oxigênio carbonílico e o metal presente na estrutura do catalisador, representado na FIGURA 2.10 como L. Assim, ocorre um aumento na eletrofilicidade do carbono carbonílico, potencializando o ataque nucleofílico do álcool utilizado como agente de esterificação e/ou transesterificação, levando à formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina água e/ou acilglicerídeo e com a dessorção do monoéster, a superfície do catalisador é reativada para um novo ciclo de reação (CORDEIRO, 2008; RAMOS et al., 2011).

FIGURA 2.10 – MECANISMOS DE AÇÃO DE SÓLIDOS COM SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS DE LEWIS.



FONTE: Adaptado de RAMOS et al. (2011) e CORDEIRO et al. (2011).

LEGENDA: R_1 e R_2 representam o grupo alquila do ácido graxo e/ou glicerol de acilglicerídeos, R representa o grupo alquila do álcool, L representa um ácido de Lewis e B uma base de Lewis.

Os sólidos catalíticos que possuem sítios básicos de Lewis também são utilizados na produção de monoésteres graxos. O mecanismo de ação proposto inicia-se com a interação ácido-base entre o sítio básico e hidrogênio da hidroxila do álcool utilizado como agente de transesterificação, representado na FIGURA

2.10 como B. Esta interação favorece o ataque nucleofílico de um dos pares de elétrons não ligantes do oxigênio da hidroxila alcoólica sobre o carbono do grupo carbonila do éster reagente, proporcionada pelo aumento na densidade de carga negativa no oxigênio da hidroxila do álcool. Segue-se, então, a pela formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise (CORDEIRO et al., 2011; RAMOS et al., 2011, 2017).

Como vimos, a produção do monoésteres graxos atualmente é realizada a partir de matérias-primas refinadas (via transesterificação) e, de acordo com Naylor e Higgins (2017), essas são responsáveis por 85-90% do valor final do produto. Com a finalidade de reduzir os custos de produção, faz-se necessário o emprego de um método produtivo que adote matérias-primas variadas e de baixa qualidade que, conseqüentemente, possuem baixo valor agregado (entre 40-50% menor se comparada à refinada).

Óleos ácidos representam a alternativa para a produção diante de óleos vegetais refinados. Uma metodologia pouco comum para uso de óleos ácidos é a hidroesterificação, que permite o uso de qualquer matéria-prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura, borras ácidas de refino de óleos vegetais, óleos obtidos a partir da biomassa de microalgas, entre outros) sem pré-tratamento, independente da acidez e umidade, para a produção de monoésteres graxos. Isto corresponde a um grande diferencial quando comparado ao processo convencional de transesterificação (GOMES, 2009; LEMOS; STRADIOTTO, 2012).

2.2.3. HIDROESTERIFICAÇÃO

A produção de monoésteres graxos via hidroesterificação envolve duas etapas. A primeira é a hidrólise dos acilglicerídeos (MAG, DAG e TAG), seguida pela separação do glicerol e da água do meio, conforme demonstrado anteriormente na FIGURA 2.7. Depois, os AGL obtidos são submetidos ao processo de esterificação (segunda etapa), mecanismo já demonstrado na FIGURA 2.7 (GUIMARÃES FREIRE et al., 2011). Na TABELA 2.5 são mostrados alguns estudos sobre a hidroesterificação.

TABELA 2.5 – ALGUNS TRABALHOS SOBRE HDROESTERIFICAÇÃO.

Autor(es)	Metodologias	Resultados	Observações
Rocha et al. (2010)	<ul style="list-style-type: none"> Realizaram a hidrólise de óleo de soja e de mamona a 300 °C durante 1h a uma razão molar (RM) óleo:água de 1:20. Empregaram 20% de óxido de nióbio como catalisador. As reações de esterificação dos AGL obtidos foram realizadas a 200 °C a uma RM óleo:metanol de 1:3, por 1h a 20% de catalisador óxido de nióbio. 	<ul style="list-style-type: none"> Obtiveram 83,07% em AGL de soja e 85,08% em AGL de mamona. O rendimento em monoésteres alquílicos foram de 84,74% a partir de AGL da soja e 87,93% a partir de AGL da mamona. 	<ul style="list-style-type: none"> Obtiveram bons resultados em curto espaço de tempo para hidrólise de TAG (Geralmente esses resultados são obtidos em 2h). A temperatura de reação é muito alta (degradação). Alto custo do catalisador.
Reyes et al. (2012)	<ul style="list-style-type: none"> Realizaram a hidrólise "in situ" de biomassa seca de microalgas <i>Monoraphidium contortum</i> a 250°C durante 1h a uma razão mássica biomassa:água de 5:95. A reação de esterificação dos AGL foi realizada a 200 °C a uma RM óleo:metanol de 1:30, por 1h a 10% de catalisador óxido de nióbio. 	<ul style="list-style-type: none"> Obtiveram 27,79% em AGL. O rendimento em monoésteres alquílicos foi de 91,70%. 	<ul style="list-style-type: none"> Eliminaram a etapa de extração dos lipídios das microalgas com a reação "in situ". A temperatura de reação é muito alta (degradação). Alto custo do catalisador.
Bressani et al. (2014)	<ul style="list-style-type: none"> Realizaram a hidrólise de óleo de macaúba a 37,5 °C durante 30 min a uma RM óleo:água de 1:46,8. Empregaram 8,36% de enzima extraída da semente da mamona. A reação de esterificação dos AGL foi realizada a 35 °C a uma RM óleo:n-hexanol de 1:35, por 110 min a 6% de lipase <i>Termomyces lanuginosus</i> imobilizada como catalisador. 	<ul style="list-style-type: none"> Obtiveram 40,1% em AGL. O rendimento em monoésteres alquílicos foi de 92,4%. 	<ul style="list-style-type: none"> Obtiveram bons resultados em curto espaço de tempo para hidrólise de TAG. Baixa temperatura de reação que evita a degradação do óleo. Alto custo do catalisador.
Micic et al. (2015)	<ul style="list-style-type: none"> Realizaram a hidrólise de óleo de girassol a 250 °C, durante 2h, a uma RM óleo:água de 1:20. A reação de esterificação dos AGL foi realizada a 270 °C a uma RM óleo:metanol de 1:42, por 15 min, a 81 bar de pressão (supercrítica). 	<ul style="list-style-type: none"> Obtiveram 98% em AGL. O rendimento em monoésteres alquílicos foi de 93,2%. 	<ul style="list-style-type: none"> Obtiveram bons resultados na hidrólise de TAG sem emprego de catalisador. Bom rendimento em monoésteres em tempos curtos. Alto custo do equipamento.
Santos et al. (2017)	<ul style="list-style-type: none"> Realizaram a hidrólise de óleo residual a 250 °C, durante 2h, a uma RM óleo:água de 1:100. A reação de esterificação dos AGL foi realizada a 65 °C a uma RM óleo:metanol de 1:3, por 1h, a 1% de H₂SO₄ como catalisador. 	<ul style="list-style-type: none"> Obtiveram 95% em AGL. O rendimento em monoésteres alquílicos foi de 98,5%. 	<ul style="list-style-type: none"> Obtiveram bons resultados na hidrólise de TAG sem emprego de catalisador. Elevada razão molar. Catálise homogênea ácida.

A esterificação dos AGL pode ser realizada em meio homogêneo, em meio heterogêneo, por rota enzimática e supercrítica. A esterificação em meio

homogêneo é a mais utilizada e apresenta altos rendimentos em monoésteres graxos. Dentre as desvantagens do processo homogêneo, as principais são a utilização de equipamentos resistentes à corrosão e as etapas de purificação do produto. Do mesmo modo, bons rendimentos são obtidos via catálise heterogênea, mas a necessidade de altas temperaturas torna o processo oneroso. O emprego de enzimas esbarra no alto custo destas e em longos tempos de reação, mas proporcionam bons rendimentos em monoésteres graxos.

De acordo com o apresentado, as reações de hidrólise, esterificação e transesterificação ocorrem com o ataque nucleofílico do álcool ao carbono carbonílico (eletrófilo) e o aumento da reatividade (nucleófilo-eletrófilo) é proporcionado pela adição de catalisadores ácidos ou básicos de Brønsted-Lowry ou de Lewis, seja, no aumento da força do nucleófilo (catálise básica) ou da eletrofilicidade do carbono carbonílico (catálise ácida). Nota-se, também, que a esterificação atinge o equilíbrio mais rapidamente que a transesterificação. A explicação para isso está associada a diversos fatores como impedimento estérico, efeito indutivo, tamanho de cadeia e grau de insaturação da cadeia carbônica (COSTA et al., 2003; CLAYDEN et al., 2012; SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

Os TAG, compostos por três moléculas de ácidos graxos esterificadas com uma molécula de glicerol (FIGURA 2.1g), são volumosos e, dependendo do tamanho das cadeias e insaturações, aumentam o impedimento estérico e atrapalham o ataque do nucleófilo (álcool) ao eletrófilo (COSTA et al., 2003; SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

Os ácidos graxos livres são mais ácidos que TAG por terem um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de oxigênio (carboxila). A ionização de um ácido graxo leva à formação de um íon carboxilato, que possui dois contribuintes de ressonância de mesma energia potencial. Portanto, a estabilidade da base conjugada explica a maior acidez de ácidos graxos comparativamente ao TAG. Por outro lado, o efeito indutivo é reduzido com a presença dos grupamento alquila, pois, grupos alquila “doam” elétrons a carbonila e, por consequência, ocorre a redução da acidez, conforme observado na TABELA 2.6. A solvatação da base conjugada também é um parâmetro para se determinar a acidez do íon carboxilato. A eficiência da solvatação do íon carboxilato depende da polaridade do solvente, isto é, uma maior polaridade do solvente garante uma melhor solvatação do íon e a estabilização deste (ANSLYN; DOUGHERTY, 2006; CLAYDEN et al., 2012). Na

TABELA 2.6 são mostrados os valores de pKa de alguns ácidos carboxílicos em diferentes solventes.

TABELA 2.6 – MOMENTO DIPOLO DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS E INSATURADOS.

Cn:m	Ácido	$\mu \times 10^{-18}$ (25°C)	pK _a (25°C)		
			Água	Metanol	Etanol
C1:0	Fórmico	1,78	3,77	-	9,15
C2:0	Acético	1,76	4,75	9,52	10,32
C4:0	Butírico	1,65	4,82	-	-
C4:1	Crotônico	2,13	4,44	-	-
C14:0	Mirístico	1,31	4,9	-	-
C16:0	Palmítico	1,28	4,95	-	-
C18:0	Esteárico	1,26	4,95	10,0	-
C18:1	Oleico	1,44	4,99	-	-
C18:2	Linoleico	1,54	4,99	-	-
C18:1	Ricinoleico	2,02	4,74	-	-

FONTE: Adaptado de Patai (1969); Ben-naim (1984); Gokel e Dean (2004); Anslyn e Dougherty (2006); Ituen (2014).

LEGENDA: Cn:m. n:corresponde ao número de carbonos na cadeia. m: número de insaturações.

Pode-se observar na TABELA 2.6, que o aumento nos valores de pKa está associado ao efeito do substituinte (grupo alquila – doador de elétrons) e, como resultado, há uma redução na acidez dos ácidos carboxílicos. A explicação para a queda da acidez, além da proporcionada pela redução do efeito indutivo, é atribuída ao volume do substituinte, ou seja, quanto mais volumoso for o grupo alquila, mais difícil se torna o contato entre o solvente e o íon carboxilato (solvatação). Portanto, quanto menor for o volume do grupo alquila do ácido carboxílico, melhor solvatado será e, conseqüentemente, maior será a sua acidez (ANSLYN; DOUGHERTY, 2006).

Parâmetros termodinâmicos como entalpia e entropia permitem um melhor discernimento associado à solvatação e queda na acidez dos ácidos carboxílicos. Deste modo, quanto melhor solvatado for a base conjugada de um ácido carboxílico mais estável esta será e, conseqüentemente, maior será a acidez do ácido carboxílico. No entanto, quanto menor a solvatação da base conjugada do ácido carboxílico, menor será a sua acidez. A origem deste efeito está na entropia, ou seja, quanto maior o volume do grupamento alquila substituinte do ácido carboxílico a solvatação deverá ocorrer da forma mais ordenada possível. Assim, quanto mais ordenado o solvente encontra-se, menor é a quantidade de moléculas que participam da solvatação e, conseqüentemente, a entropia (ΔS°) do processo se

torna mais negativa. Por exemplo, as entalpias padrões de reação ($\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$) para doação de prótons para a água dos ácidos fórmico e acético são -0,07 e -0,13 kcal mol⁻¹ e as entropias são de -18 e -22 cal mol⁻¹ K⁻¹, respectivamente. A energia livre de Gibbs (ΔG°) após a solvatação pela água dos ácidos fórmico e acético são 5,2 e 6,5 kcal mol⁻¹ a 25°C (298,15 K), respectivamente. Os valores de $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ são próximos nos dois casos e perto de zero, porém, a diferença de ΔG° entre os dois ácidos é atribuída ao termo entrópico que se torna mais negativo devido à organização do solvente imposto pelo volume do substituinte alquila do ácido acético (DEAN, 1990; ANSLYN; DOUGHERTY, 2006; CLAYDEN et al., 2012).

Já com o incremento de insaturações a cadeia carbônica diminui o efeito “doador” de elétrons proporcionados pelo grupamento alquila ao carbono carbonílico e, com isso, ocorre um aumento no efeito indutivo. A explicação para esse aumento no efeito indutivo é atribuída à maior acidez dos carbonos que fazem parte da insaturação promovida pelo seu maior caráter s (hibridação sp² ou sp). Deste modo, as insaturações atuam como receptores de elétrons e amenizam o efeito “doador” proporcionado pelo grupamento alquila em direção à carbonila. Além disso, quanto mais próximo da carbonila for a insaturação, mais evidenciado será este efeito, como se pode observar na TABELA 2.6 para as diferenças do momento dipolo entre os ácidos crotônico (insaturação no carbono 3) e oleico (insaturação no carbono 9) (ANSLYN; DOUGHERTY, 2006).

O aumento da acidez é realçado em ácidos carboxílicos de cadeias curtas como mostra a diferença de pKa entre os ácidos butírico (4,82) e crotônico (4,44) na TABELA 2.6. O aumento na acidez do ácido crotônico é proporcionado pela maior desorganização do solvente na solvatação da base conjugada facilitada pelo menor volume do grupo substituinte (insaturação) e, deste modo, quanto maior o grau de desordem, mais moléculas de solventes participam da solvatação e maior será o valor de ΔS° . Em ácidos carboxílicos de cadeias longas o efeito inverso é observado, mesmo com o aumento no efeito indutivo, o tamanho da cadeia e as insaturações tornam o grupo substituinte muito volumoso o que exige uma maior organização das moléculas do solvente no processo de solvatação da base conjugada e, como consequência, ΔS° será mais negativa (DEAN, 1990; ANSLYN; DOUGHERTY, 2006; CLAYDEN et al., 2012).

Além da insaturação, a presença de um átomo mais eletronegativo ligado a cadeia carbônica, como, por exemplo, a hidroxila no ácido ricinoleico (TABELA

2.6) também atua como retirador de elétrons e aumenta a acidez dos ácidos carboxílicos. Além de retirar elétrons, átomos mais eletronegativos também podem ser solvatados e, com isso, ocorre o aumento da desordem e, conseqüentemente, da entropia (ANSLYN; DOUGHERTY, 2006).

O solvente também influencia na acidez dos ácidos carboxílicos como mostrado na TABELA 2.6, dado os valores de pKa para água, metanol e etanol de alguns ácidos carboxílicos. Essa diferença no pKa é atribuída ao volume do grupamento alquila (substituinte) do álcool. Assim, para o álcool solvatar a base conjugada do ácido carboxílico ele precisa se organizar, de maneira que reduza o efeito do substituinte do ácido carboxílico e do próprio álcool (COSTA et al., 2003; CLAYDEN et al., 2012; SOLOMONS; FRYHLE, 2012). Como observado na TABELA 2.6, há uma pequena variação nos valores de pKa entre os ácidos graxos do mirístico ao linoleico, ou seja, há uma diferença irrelevante de reatividade entre estes frente às reações, pois, os fatores que afetam a um afetam os outros.

Recentemente, KANDA et al. (2017) realizaram a cinética de esterificação etílica (ácidos láurico, esteárico e oleico) empregando *montmorillonite* k10 como catalisador. Os resultados obtidos ao alcançarem o equilíbrio nas cinéticas de esterificação de AGL com diferentes graus de insaturação e comprimentos de cadeia foram de $92,8 \pm 0,92$, $93,2 \pm 0,80$ e $92,6 \pm 0,78\%$ para os ácidos láurico, oleico e esteárico, respectivamente. Além disso, os autores apresentaram um modelo cinético com baixo valor de desvio médio quadrático (Rmsd - 3,5%) e verificaram que os parâmetros do modelo foram capazes de correlacionar bem todos os dados experimentais obtidos e que não foi possível detectar diferenças de reatividade entre os AGL empregados.

SANTOS et al. (2017) observaram que ácidos graxos saturados, insaturados e de diferentes tamanhos de cadeias carbônicas (valérico, caprílico, láurico e oleico) apresentaram resultados semelhantes na esterificação com etanol supercrítico (em torno de 90%). Outrossim, os autores obtiveram um modelo com baixo Rmsd (3,41%) e, ainda, verificaram que os parâmetros do modelo proposto foram capazes de se correlacionar com os dados experimentais. Portanto, não foram detectados pelos autores diferenças significativas na reatividade dos ácidos graxos utilizados.

2.2.4. CATALISADORES HETEROGÊNEOS

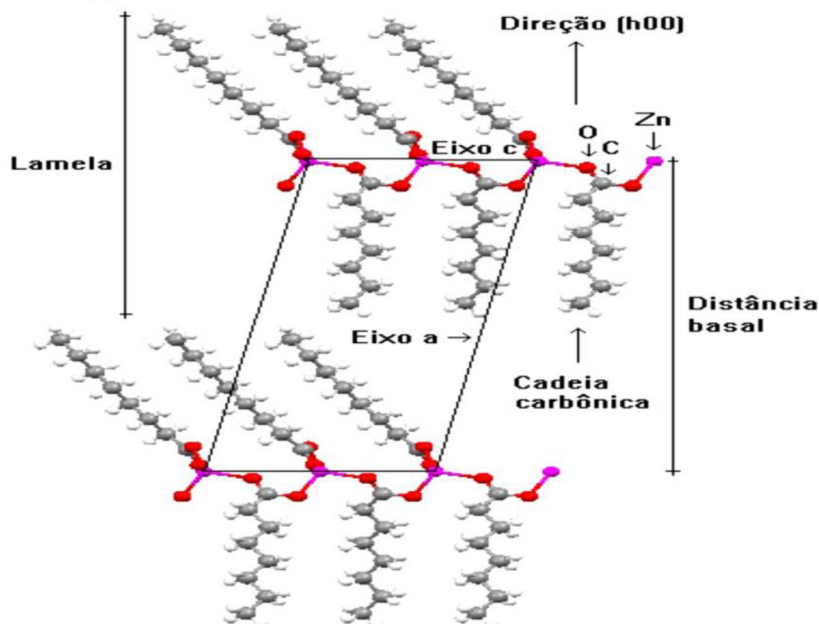
Existe uma variedade de materiais com características ácidas ou básicas disponíveis na literatura, que foram empregados como catalisadores heterogêneos na produção de monoésteres graxos e apresentam resultados promissores. Dentre estes encontram-se as zeólitas, os óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons, líquidos iônicos, ácidos orgânicos, bases orgânicas, hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e óxidos nanoestruturados oriundos da calcinação de HDLs, hidroxissais lamelares e carboxilatos lamelares.

Atualmente, catalisadores que promovem simultaneamente a transesterificação de triglicerídeos e a esterificação de AGL são o foco de muitas pesquisas. Existem poucos estudos relacionados à produção de biodiesel em uma única etapa, com matérias-primas não convencionais, utilizando catalisadores ácidos não-corrosivos. Em vista disso, catalisadores com sítios ácidos de Lewis demonstraram potencial na síntese de biodiesel tanto para a transesterificação do óleo vegetal quanto para a esterificação de ácidos graxos de cadeia longa. Deste modo, os carboxilatos metálicos, em especial o carboxilato de zinco, foram capazes de catalisar simultaneamente as reações de transesterificação de TAG e esterificação de AGL com alta atividade, seletividade sob condições moderadas de operação e baixo custo (RAMOS et al., 2015; REINOSO et al., 2015).

Os carboxilatos metálicos apresentam estrutura cristalina determinada pela coordenação do carboxilato ao íon metálico (de forma monodentada ou bidentada). A organização destas cadeias carbônicas influencia diretamente nas características como a solubilidade em solventes orgânicos, o ponto de fusão e a estabilidade. Neste sentido, cadeias insaturadas e/ou ramificadas conferem uma menor cristalinidade aos compostos (BARMAN; VASUDEVAN, 2006). A estruturação lamelar desses compostos é apresentada na FIGURA 2.11.

Os carboxilatos de zinco (II), obtidos de cadeias saturadas de ácidos carboxílicos, obedecem à fórmula $Zn(C_nH_{2n+1}COO)_2$. Nestes compostos, como apresentado na FIGURA 2.11, o átomo de zinco ocupa o centro de um tetraedro regular coordenado, em forma de ponte bidentada, a íons carboxilatos distintos, existindo apenas interações fracas de Van der Waals entre as cadeias dos carboxilatos. Os íons carboxilatos estão dispostos como bicamadas com ângulo de inclinação de 28° entre estas e adotam uma conformação *all-trans* (BARMAN; VASUDEVAN, 2006; NIELSEN et al., 2008).

FIGURA 2.11 - ESTRUTURA DE EMPACOTAMENTO DAS LAMELAS DO OCTANOATO DE ZINCO



FONTE: Adaptado de LISBOA et al. (2012).

Os carboxilatos de zinco fundem em temperaturas acima de 128 °C, que varia de acordo com o tamanho da cadeia de carboxilatos, passa a ter um comportamento semelhante ao de um líquido iônico. O aumento da temperatura leva a uma desordem conformacional das cadeias e a fusão do carboxilato ocorre quando essa desordem atinge cerca de 30% das cadeias que o compõem. Isso induz o rompimento de algumas ligações Zn-O, passando de ponte bidentada para monodentada, maximizando a exposição dos sítios catalíticos do material lamelar (BARMAN; VASUDEVAN, 2006; TAYLOR; ELLIS, 2007).

Os carboxilatos metálicos apresentam uma diversidade de aplicações: são utilizados como catalisadores para produção de monoésteres graxos pois apresentam altos rendimentos em monoésteres e fácil separação do meio de reação, estabilizante para PVC, componentes de pó faciais (indústria de cosméticos), como promotores de adesão de borracha na indústria de pneus (QIN et al., 2006; ROY et al., 2014). Alguns estudos empregando os carboxilatos de zinco na produção de monoésteres alquílicos são apresentados na TABELA 2.7. Como observado na TABELA 2.7, os carboxilatos de zinco foram empregados em diferentes condições e em matérias-primas ricas em TAG e AGL. Todos os trabalhos mostraram que os carboxilatos de zinco realizaram reações de esterificação de AGL, transesterificação de TAG e reações de esterificação e transesterificação simultâneas de óleo ácidos em uma única etapa. Outrossim, os resultados obtidos demonstraram altos rendimentos em monoésteres metálicos e

etílicos em condições moderadas. Além disso, a reestruturação após o resfriamento, permite a separação do catalisador do meio de reação e, com isso, a redução das etapas de purificação dos monoésteres gerados.

TABELA 2.7 – ALGUNS TRABALHOS QUE EMPREGARAM CARBOXILATOS DE ZINCO COMO CATALISADORES NA PRODUÇÃO DE MONOÉSTERES ALQUÍLICOS.

Autor(es)	Metodologias	Resultados	Observações
CORDEIRO <i>et al.</i> (2008)	<ul style="list-style-type: none"> Realizaram a esterificação metílica e etílica do ácido láurico a 140 °C, durante 2h, a uma RM AGL:metanol de 1:4. Empregaram 4% de hidroxinitrado de zinco como catalisador. Para a etílica a RM foi de 1:6 de AGL:etanol e 2% de hidroxinitrado de zinco. 	<ul style="list-style-type: none"> Obtiveram 97,4% em monoésteres metílicos e 77,2% em monoésteres etílicos. 	<ul style="list-style-type: none"> Após análise por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do sólido recuperado, constatou-se laurato de zinco (catalisador da reação).
REINOSO <i>et al.</i> (2012)	<ul style="list-style-type: none"> Realizaram a transesterificação do óleo de soja a 100 °C e 140 °C, durante 2h, a uma RM óleo:metanol de 1:30. Utilizaram acetato (ZnAC), laurato (ZnLa), palmitato (ZnPa), estearato (ZnSt) e oleato (ZnOl) de zinco como catalisadores (3% em cada reação). 	<ul style="list-style-type: none"> Obtiveram 79,6% 75,4%, 72,6%, 71,8% e 72,3% a e em monoésteres metílicos a 100°C e 99,8%, 99,9%, 99,9%, 99,6% e 98,3% a 140 °C com ZnAC, ZnLa, ZnPa, ZnSt e ZnOl, respectivamente. 	<ul style="list-style-type: none"> Constataram que a queda no rendimento a 100 °C é devido a impedimento estérico que aumenta com o tamanho da cadeia. Análises de DRX constataram que os carboxilatos de zinco passaram a glicerolatos de zinco após a transesterificação a 140 °C.
REINOSO <i>et al.</i> (2015)	<ul style="list-style-type: none"> Realizaram a transesterificação do óleo de soja e a (trans)esterificação de uma mistura de óleo de soja com 10 e 22% de ácido oleico a 140 °C, durante 2h, a uma RM óleo:metanol de 1:30. Utilizaram 3% de oleato de zinco como catalisador. 	<ul style="list-style-type: none"> Obtiveram 95% em monoésteres metílicos na transesterificação e 75,9 e 72,6% em monoésteres metílicos nas misturas de 10 e 22% de AGL, respectivamente. 	<ul style="list-style-type: none"> Constataram que o oleato de zinco realiza esterificação e transesterificação simultâneas. Análises de DRX constataram que o oleato de zinco passou a glicerolato de zinco após a transesterificação.
RAMOS <i>et al.</i> (2015)	<ul style="list-style-type: none"> Realizaram a (trans)esterificação metílica e etílica de uma mistura contendo 40% de AGL a 140 °C, durante 2h, a uma RM óleo:metanol de 1:4. Empregaram 4% de laurato de zinco como catalisador. 	<ul style="list-style-type: none"> Obtiveram 94% em monoésteres metílicos e 80% em monoésteres etílicos. 	<ul style="list-style-type: none"> Demonstraram que o catalisador pode ser utilizado por vários ciclos sem perda da atividade catalítica. Ocorreram alteração na composição dos carboxilatos. Apresentaram mínima lixiviação do catalisador na fase éster.

3. OBJETIVO

Produzir monoésteres etílicos (biodiesel) a partir de óleos ácidos (óleo de palma acidificado e óleo de microalga *Acutodesmus obliquus*) por processos de (a) esterificação e transesterificação simultâneas e (b) hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação), utilizando carboxilatos de zinco como catalisador.

3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- I. Extrair o óleo da biomassa seca de microalga *Acutodesmus obliquus* e caracterizar as propriedades físico-químicas dos materiais graxos;
- II. Caracterizar as propriedades físico-químicas do óleo de palma refinado (OPR);
- III. Determinar a composição em ácidos graxos do óleo de palma e de microalgas;
- IV. Hidrolisar o óleo de palma refinado, analisar a cinética de hidrólise e determinar as constantes de velocidade, verificando a influência da temperatura, da razão molar óleo:água e da massa de catalisador;
- V. Estudar a cinética de reações de trans(esterificação) do material graxo hidrolisado, obtido no item IV, verificando a influência da temperatura, da razão molar óleo:álcool e da massa de catalisador;
- VI. Caracterizar o EZCom antes e após as reações por difratometria de raios X, espectrometria vibracional na região do infravermelho, espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, análise térmica (termogravimetria e análise térmica diferencial) e composição dos ácidos graxos antes e após o uso como catalisador;
- VII. Caracterizar os monoésteres etílicos produzidos utilizando alguns parâmetros físico-químicos como teor de MAG, DAG, TAG, glicerol livre e total, umidade, fósforo, densidade e viscosidade.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Os principais reagentes utilizados neste trabalho de tese foram: o óleo de palma, cedido gentilmente pela Agropalma S/A (Belém/PA); a biomassa de microalga *Acutodesmus obliquus* (*A. obliquus*), fornecida pelo Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável (NPDEAS/UFPR/Curitiba/PR); estearato de zinco comercial, cedido gentilmente pela Sim Estearina (Curitiba/PR); etanol 99,5%, *n*-hexano P.A. e acetona Neon®; ácido oleico (ácido *cis*-9-octadecenoico), monoleína (1-mono-[(*cis*)-9-octadecenoil]-*rac/y*-glicerol), dioleína (1,3-di- [(*cis*) 9-octadecenoil] - glicerol), trioleína (1, 2,3-tri- [(*cis*)-9-octadecenoil]-glicerol), ácido láurico (ácido dodecanóico) e tricaprina (1, 2,3-tricaprinoylglycerol), nonadodecanoato de metila (Methyl nonadecanoate), Sigma-Aldrich®; ésteres metílicos na faixa de C₄ a C₂₄, Supelco™ (37 Component FAME Mix), gases nitrogênio, hélio, hidrogênio e ar sintético (pureza 5.0), White Martins. Os demais reagentes foram utilizados em grau analítico.

4.2. PRODUÇÃO DA BIOMASSA DE MICROALGA *A. obliquus*

O isolamento da cepa e o cultivo da biomassa de microalga *A. obliquus* foi realizado no Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável (NPDEAS/Curitiba/PR), de acordo com Hesse *et al.* (2017), em um fotobiorreator compacto (12,0 m³), por rota mixotrófica utilizando água e 2,5% (vol/vol) de efluente biodigerido de dejetos suínos como meio de cultura. A fonte de CO₂ (0,04% V/V) foi fornecida por um cilindro (White Martins) injetado no sistema por meio de uma coluna de 8,0 m de altura e 0,11 m de diâmetro. Após 15 dias de inoculação, 1 m³ do meio de cultura foi colhido e a biomassa de microalga foi separada por floculação utilizando um produto a base de tanino (Tanfloc SG 200 mg L⁻¹, 7,5 pH), seguida por centrifugação a 3.000 rpm. A biomassa foi seca em estufa a uma temperatura de 60 °C até 5-8% de umidade.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DE MICROALGA *A. OBLIQUUS*

4.3.1. TEOR DE UMIDADE

Cerca de 5 g de amostra foram transferidos para um cadinho de porcelana com capacidade para 25 mL, previamente tarado, que foi acondicionado em estufa a 105 °C, por 2 h. Após este período, pesou-se novamente o conjunto (cadinho e amostra) e pela diferença de massa determinou-se o teor de umidade (IAL, 2004).

4.3.2. TEOR DE CINZAS

Aproximadamente 5 g de amostra foram transferidos para um cadinho de porcelana com capacidade para 25 mL, previamente tarado. Em seguida, a amostra foi calcinada com auxílio de uma chapa de aquecimento por 2 h e, logo após, mantido em forno mufla a 550 °C por 4 h. Após este período, a amostra foi mantida em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Imediatamente, pesou-se o conjunto (cadinho e amostra) e pela diferença de massa determinou-se o teor de cinzas (AOCS Ca 11-55 - American Oil Chemists' Society).

4.3.3. TEOR DE LIPÍDIOS TOTAIS POR BLIGH & DYER (1959)

Cerca de 5 g de biomassa da microalga *A. obliquus* foram transferidos para um Erlenmeyer com capacidade para 125 mL. Em seguida, foram adicionados 10 mL de clorofórmio, 20 mL de metanol e 8 mL de água destilada. O Erlenmeyer foi tampado e mistura foi agitada vigorosamente por 30 min. Logo após foram adicionados 10 mL de clorofórmio e 10 mL da solução de sulfato de sódio 1,5% (m/v). A mistura então foi agitada por mais 2 min. Em seguida, a agitação foi interrompida e a mistura ficou em repouso até a completa separação de fases. Após a separação de fases, foram retirados 15 mL da camada inferior, contendo clorofórmio e lipídios, e este volume foi adicionado em um tubo de 30 mL, no qual foi acrescentado aproximadamente 1 g de sulfato de sódio anidro para remover os traços de água. Em seguida, a mistura foi filtrada em um papel filtro qualitativo 80 g m⁻². Do filtrado retirou-se uma alíquota de 5 mL e esta alíquota foi adicionada em um béquer de 50 mL, previamente pesado, que foi colocado em estufa a 105 °C até que o solvente evaporasse completamente. Resfriou em dessecador e pesou-se. O teor de lipídios foi determinado com base na Equação 4.1.

$$\text{Lipídeos Totais(\%)} = \frac{(m_f - m_i) \times V_c \times 100}{5 \times m_a} \quad (4.1)$$

Sendo que, m_f é a massa do béquer + resíduo, m_i é a massa do béquer vazio, V_c é o volume de clorofórmio adicionado e m_a é a massa da amostra em gramas.

4.3.4. TEOR DE LIPÍDIOS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) DE ^1H DE BAIXO CAMPO

As medidas de RMN de ^1H de baixo campo foram realizadas de acordo com metodologia descrita por Colnago et al. (2007) em um espectrômetro Bruker mq-20, equipado com um ímã permanente de 0,5 T e uma sonda de 18 mm. As medições foram realizadas observando-se o núcleo de ^1H a 20 MHz. Em todos os casos, alíquotas contendo amostras das microalgas foram transferidas diretamente para os tubos de RMN e ambientadas por 30 min em um bloco térmico a temperatura de $40 \pm 2^\circ\text{C}$.

Para realizar as medidas de decaimento exponencial simples - T_2 , os tempos de relaxação transversal foram obtidos a 40°C com auxílio da sequência de pulsos Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG: {RD – 90° – τ – [(180_{90} – τ –)DE (180_{90} – τ –) asd – τ –]N}NS. As curvas de decaimento de T_2 foram obtidas empregando-se 3,5 ms de tempo de duração do eco (τ), com intervalo de reciclo entre pulsos de 10 s (RD). A duração dos pulsos de radiofrequência de 90° e 180° foram de 14,96 e 29,80 μs , respectivamente. As curvas de eco foram registradas com 600 pontos (N). Os ecos foram registrados durante 4 segundos e quatro varreduras (NS). O registro ocorreu a cada quatro ecos realizados, para eliminar deformidades causadas pela eletrônica do equipamento principalmente nas coletas iniciais.

Para o desenvolvimento dos modelos de calibração univariada foram preparadas 5 amostras de óleo das microalgas contendo de 0% e 20 % (massa). Para a organização dos dados, utilizou-se o *software* Origin Pro 6.1[®] (OriginLab). Os dados de transformada inversa de Laplace foram obtidos pelo *software* NMR-sim 5.0 da Bruker, baseado no algoritmo CONTIN pelo aplicativo Contin_ITL.

4.3.5. TEOR DE LIPÍDIOS POR HARTMAN E LAGO (1973)

Para a quantificação dos lipídios da biomassa, conversão do óleo de palma e do estearato de zinco em monoésteres alquílicos foi empregada a metodologia

Hartman e Lago (1973) adaptada para microescala descrita por Menezes *et al.* (2013). Inicialmente, 0,1 g de amostra foram pesados em um tubo de ensaio com tampa. Em seguida, foi adicionado ao tubo 1,5 mL de solução metanólica de NaOH 0,50 mol L⁻¹. Após fechado, o tubo foi aquecido a 90 °C, por 10 min. Após o resfriamento a temperatura ambiente, adicionaram-se ao tubo 4,5 mL da solução esterificante, preparada a partir da mistura de 2 g de cloreto de amônio, 60 mL de metanol e 3 mL de H₂SO₄ concentrado. O tubo foi fechado e novamente aquecido a 90 °C, por 5 min. Transcorrido este período, deixou-se resfriar até a temperatura ambiente e, em seguida, adicionaram-se ao tubo 3 mL de heptano e entre 2-10 mL de água deionizada. A mistura foi agitada e a fração heptânica, rica em monoésteres, foi recuperada após a separação de fases. Então, a fase heptânica foi adicionada em vial e evaporada em estufa a 55 °C a fim de se obter os monoésteres livres de solvente.

A determinação do teor mássico de ésteres obtidos, ou do rendimento de esterificação obtido no processo, foi realizada levando em conta a massa de ésteres obtida e a massa da amostra submetida ao ensaio (microalgas *in natura*, extrato ou resíduo da extração), conforme Equação 4.2.

$$\text{Teor de Ésteres(\%)} = \frac{\text{Massa de ésteres obtida (g)}}{\text{Massa inicial da amostra (g)}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

4.3.6. GRANULOMETRIA

Para a granulometria da biomassa de microalga seca foram utilizadas peneiras da série Tyler com aberturas 8, 12, 20, 24, 32 e 48 mesh. Foram pesadas 50 g de amostra de microalga seca em estufa e foram adicionadas sobre o conjunto de peneiras, citadas anteriormente, previamente pesadas. Este conjunto de peneiras contendo a amostra foi agitado com auxílio de um agitador mecânico (Bertel) por 5 min, com o reostato na posição 8. Após este período as peneiras contendo frações da amostra foram pesadas para determinar da fração mássica retida. Para o cálculo foi empregada a Equação 4.3.

$$\text{Fração retida (\% m/m)} = \left[\frac{(m_2 - m_1)}{m_T} \right] \times 100 \quad (4.3)$$

sendo que, m_2 é a massa da peneira contendo a amostras após o processo, m_1 é a massa da peneira vazia e m_T é a massa total da amostra.

Posteriormente, a totalidade da biomassa foi submetida ao peneiramento, sendo que a fração que não ficou retida em nenhuma das peneiras foi armazenada separadamente e as demais frações foram reunidas e homogeneizadas em uma única amostra, que foi armazenada em saco plástico e mantida congelada até o seu uso. Para calcular o diâmetro médio das partículas foi empregada a Equação 4.4,

$$D_s = \sum X_i \times D_i \quad (4.4)$$

sendo que, D_s é o diâmetro médio das partículas (em mm), X_i é a fração de massa retida na peneira e D_i é o diâmetro médio da peneira (em mm).

4.4. EXTRAÇÃO DE LIPÍDIOS

Os solventes empregados nas extrações foram etanol absoluto, *n*-hexano P.A. e mistura de etanol:*n*-hexano nas proporções volumétricas de 1:1, 2:1 e 1:2.

4.4.1. EXTRAÇÃO POR SOXHLET

Foram transferidos para um cartucho de papel cerca de 20 g de biomassa seca da microalga *A. obliquus* e esse cartucho foi inserido no interior do extrator. Em seguida, 200 mL de solvente foram adicionados ao balão previamente limpo e pesado. O balão foi conectado ao extrator que continha o extrato e o conjunto foi mantido em refluxo por 1, 2, 4, 8 e 12 h. Este procedimento foi realizado em triplicata para cada solvente: etanol, *n*-hexano e misturas etanol:*n*-hexano nas proporções volumétricas 1:1, 2:1 e 1:2. Transcorrido esse período, o solvente foi destilado em evaporador rotativo (Rotaevaporador IKA®, modelo RV 10) a baixa pressão. O extrato retido no balão foi seco em estufa a 60 °C para retirada de solvente residual, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. O rendimento mássico do processo de extração foi calculado como descrito na Equação 4.5.

$$\text{Rendimento da Extração (\%)} = \frac{\text{Massa de extrato (g)}}{\text{Massa inicial da amostra (g)}} \cdot 100 \quad (4.5)$$

4.4.2. EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM

As extrações assistidas por ultrassom foram conduzidas em banho de ultrassom ECO-SONICS modelo Q 59/37^a, com capacidade de 5,9 L, frequência de 37 KHz, potência (máxima) de 165 W, e dimensões da cuba de 27x12x12 cm.

Em um Erlenmeyer de boca larga com capacidade para 250 mL foram adicionados 5 g de amostra juntamente com 50 mL do solvente de interesse. Em seguida, o Erlenmeyer, contendo amostra e solvente, foi tampado com rolha de silicone, previamente homogeneizado e submetido à extração nas temperaturas de 30 °C e 60 °C. As extrações foram conduzidas por 5, 10, 20, 40, 80 e 120 min. Após a extração, a amostra foi filtrada com auxílio de um funil de vidro contendo papel-filtro qualitativo (80 g m⁻²) e um balão de fundo chato com capacidade para 250 mL, previamente pesado. Em seguida, o filtrado foi evaporado com auxílio de um evaporador rotativo (Rotaevaporador IKA[®], modelo RV 10) a 50°C, a 100 rpm, a pressão negativa de 400 mmHg. Logo após o balão contendo o extrato foi mantido em estufa, por 2 h, sob temperatura de 60 °C, para completa evaporação de solvente. Posteriormente, resfriado em um dessecador, o Erlenmeyer contendo extrato foi pesado e o cálculo de rendimento foi determinado de acordo com a Equação 4.5.

4.5. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO E RENDIMENTOS EM LIPÍDIOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

Inicialmente foram realizadas a esterificação dos materiais graxos conforme descrito no item 4.3.5. As análises dessas amostras foram realizadas em um Cromatógrafo Shimadzu[®] GC 7AG equipado com um amostrador automático, um injetor *split/splitless* a uma razão de *split* de 1:50 e com detector de ionização de chama (FID). Para a separação dos componentes foi empregada uma coluna capilar Agilent[®] J&W DB-23 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm). As temperaturas do injetor e do detector foram de 250 °C e 280 °C, respectivamente. O gás de arraste utilizado foi o N₂ sob fluxo de 1 mL min⁻¹ e o volume de injeção foi de 1 µL. A programação de temperatura para a coluna foi iniciada em 50 °C, por 1 min, seguida de aquecimento a 25 °C min⁻¹ até atingir 175 °C, permanecendo nesta temperatura por 0,5 min, para depois ser novamente aquecida a 4 °C min⁻¹ até atingir 230 °C,

permanecendo nesta temperatura até o final da análise (total de 37 min). A quantificação dos produtos da reação seguiu a norma EN14103 do Comité Europeu de Normas. A identificação de cada composto foi realizada por comparação dos tempos de retenção de padrões cromatográficos de ésteres metílicos na faixa de C₄ a C₂₄ (Supelco™ 37 Component FAME Mix) e a quantificação de cada um dos componentes foi realizada pela adição de um padrão interno de nonadodecanoato de metila (C_{19:0}) (Sigma-Aldrich®). O cálculo do teor de ésteres foi realizado empregando a Equação 4.6.

$$TE (\%) = \frac{(A_t - A_{ei})}{A_{ei}} \cdot \frac{(C_{ei} \cdot V_{ei})}{m} \cdot 100 \quad (4.6)$$

sendo que, TE é o teor de éster, A_t é a área total, A_{ei} é a área do pico de nonadodecanoato de metila, C_{ei} é a concentração da solução padrão (mg mL⁻¹), V_{ei} é o volume da solução padrão (mL) e m é a massa da amostra (mg).

4.5.1. DETERMINAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEOS, DIACILGLICERÍDEOS, MONOACILGLICERÍDEOS E ÁCIDOS GRAXOS LIVRES POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

As amostras de óleos e monoésteres foram centrifugadas a 13.000 x g durante 10 min numa centrífuga Eppendorf modelo 5415C-Marshall Scientific para separar a água das amostras hidrolisadas. Após, foram retiradas alíquotas da fases superior e as amostras, livres de umidade, foram derivatizadas com auxílio do *N*-Metil-*N*-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA) (Sigma-Aldrich®) por 15 min.

Os ácidos graxos livres (AGL), monoacilglicerídeos (MAG), diacilglicerídeos (DAG) e triacilglicerídeos (TAG) foram analisados em um Cromatógrafo Shimadzu® GC 2010 Plus equipado com um amostrador automático, um injetor *split/splitless* a uma razão de *split* de 1:10 e com detector de ionização de chama (FID). As análises foram realizadas em uma coluna capilar Select Biodiesel para Glycerides (15 m x 0,32 mm x 0,10 μm) (Agilent Technologies®). As temperaturas do injetor e do detector foram de 380 °C e 400 °C, respectivamente. O gás de arraste utilizado foi o He sob fluxo de 29,2 mL min⁻¹ e o volume de injeção foi de 1 μL. A programação de temperatura para a coluna foi iniciada em 50 °C, seguida de aquecimento a 15 °C min⁻¹ até atingir 180 °C, em que o aquecimento passou a 7 °C min⁻¹ até atingir 230 °C, sendo que o aquecimento passou a 10 °C

min⁻¹ até atingir 380 °C, permanecendo nesta temperatura até o final da análise (total de 36 min). A quantificação dos produtos da reação seguiu a norma EN14105 do Comitê Europeu de Normas. Os padrões internos utilizados foram: ácido láurico (ácido dodecanóico) (Sigma-Aldrich®) para quantificação de AGL e tricaprina (1,2,3-Tricaprinoylglycerol), (Sigma-Aldrich®) para quantificação de MAG, DAG e TAG. As Equações para quantificação dos AGL, MAG, DAG e TAG foram:

$$\text{AGL} = \left[7,464 \times 10^{-7} \left(\frac{A_{\text{AGL}}}{A_{\text{PI1}}} \right) + 1,754 \times 10^{-2} \right] \left(\frac{M_{\text{PI1}}}{m} \right) 100 \quad (4.7)$$

$$\text{MAG} = \left[6,384 \times 10^{-7} \left(\frac{A_{\text{MAG}}}{A_{\text{PI2}}} \right) + 1,680 \times 10^{-2} \right] \left(\frac{M_{\text{PI2}}}{m} \right) 100 \quad (4.8)$$

$$\text{DAG} = \left[6,854 \times 10^{-7} \left(\frac{A_{\text{DAG}}}{A_{\text{PI2}}} \right) + 2,105 \times 10^{-2} \right] \left(\frac{M_{\text{PI2}}}{m} \right) 100 \quad (4.9)$$

$$\text{TAG} = \left[1,896 \times 10^{-6} \left(\frac{A_{\text{TAG}}}{A_{\text{PI2}}} \right) + 3,601 \times 10^{-3} \right] \left(\frac{M_{\text{PI2}}}{m} \right) 100 \quad (4.10)$$

em que, AGL são os ácidos graxos livres, MAG são os monoacilglicerídeos, DAG são os diacilglicerídeos, TAG são os triacilglicerídeos, A_{AGL} , A_{MAG} , A_{DAG} , A_{TAG} são as áreas referentes aos componentes a serem determinados no cromatograma, A_{PI1} é a área referente ao padrão interno para AGL (ácido láurico), A_{PI2} é a área referente ao padrão interno para MAG, DAG e TAG (tricaprina), M_{PI1} é a massa do padrão interno para AGL (ácido láurico), M_{PI2} é a massa do padrão interno para MAG, DAG e TAG (tricaprina) e m é a massa da amostra analisada.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.6.1. ÍNDICE DE ACIDEZ POR TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Para determinar o índice de acidez foi utilizada a norma AOCS Ca 5a – 40 adaptada, baseada na titulação da amostra com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ previamente padronizado. De partida, pesaram-se 2 g da amostra em um Erlenmeyer de 250 mL, adicionando-se 100 mL de etanol e 2 gotas de solução de fenolftaleína 1%. Em seguida, titulou-se com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ até o aparecimento da cor rósea persistente. Para amostras contendo lipídios de microalga *A. obliquus*,

devido à forte coloração proporcionada pela clorofila, foi utilizado um eletrodo Sensoglass® modelo SC09 N/S 0257/15 acoplado a um pHmetro Micronal® modelo B474. A titulação foi baseada no pH do ponto de viragem da fenolftaleína (pH 8,8). O índice de acidez foi determinado pela Equação 4.11.

$$IA = \frac{M \times V \times f \times C}{m} \times 100 \quad (4.11)$$

sendo que, IA é o índice de acidez, M é a massa molar do AGL, V é o volume gasto da solução alcoólica de NaOH, em L, f é o fator de correção da concentração da solução de NaOH, C é a concentração molar da solução de NaOH (mol L⁻¹) e m é a massa da amostra, em g.

4.6.2. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

Para determinação do índice de saponificação foi utilizada a norma AOCS Cd-3-25, que consiste na titulação de uma amostra de óleo com solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ padronizada. Primeiramente, pesaram-se 2 g da amostra de óleo em um Erlenmeyer de 250 mL de boca esmerilhada, adicionando 50 mL de solução alcoólica de KOH 0,5 mol L⁻¹ e algumas pérolas de vidro. O Erlenmeyer foi então adaptado a um condensador e seu conteúdo fervido sob refluxo por 30 min. Após o resfriamento, efetuou-se a lavagem do sistema com água destilada e, em seguida, adicionou-se 2 gotas de solução de fenolftaleína 1% e foi feita a titulação com solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ até a mudança de coloração. Para determinação do índice de saponificação (mg KOH g⁻¹), foi necessário titular uma prova em branco e utilizou-se a Equação 4.12,

$$IS = \frac{(A - B) \cdot N_1 \cdot 56,1}{m} \quad (4.12)$$

em que, IS é o índice de saponificação, B é o volume de solução de HCl gasto com a titulação da amostra, em mL, A é o volume de solução de HCl gasto com a titulação do branco, em mL, N₁ é a concentração em mol L⁻¹ real da solução de HCl e m é a massa em da amostra, em g.

4.6.3. MASSA MOLAR MÉDIA

Para determinar a massa molar média foi utilizada a Equação 4.13, que consiste no somatório do % molar de cada ácido graxo que o compõem, multiplicado pela sua massa molar e por três, e dividido pelo somatório da % molar dos ácidos graxo (CHAVES, 2008; HARUN *et al.*, 2010).

$$MM_{\text{óleo}} = \frac{\sum (\%_{\text{molar do ác.graxo}} \times MM_{\text{ác.graxo}})}{\sum (\%_{\text{molardoác.graxo}})} \times 3 + 38,04 \quad (4.13)$$

em que, $MM_{\text{óleo}}$ é a massa molar média do óleo (g mol^{-1}), $MM_{\text{áci.graxo}}$ é a massa molar do ácido graxo e $\%_{\text{molardoác.graxo}}$ é o percentual molar do ácido graxo. O valor de 38,04 refere-se à massa molar do glicerol.

4.6.4. MASSA ESPECÍFICA

As análises foram realizadas em um picnômetro de vidro Gay-Lussac de 5 mL e em uma balança analítica da marca Radwag® modelo AS220C2, com capacidade máxima de 220 g, mínima de 10 mg e leitura de 0,1 mg. A temperatura das amostras foi mantida em 40 °C, com auxílio de uma estufa.

4.6.5. VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A viscosidade aparente foi determinada em um Reômetro Digital Brookfield DV-III, com torque oscilando de 20% a 80%, tempo de leitura de 2 min e *spindle* 18, a temperatura de 40 °C. Aproximadamente 7 mL da amostra foram adicionados em um vaso com controle de temperatura, onde foi mergulhado o *spindle*. O resultado desta análise (viscosidade dinâmica) é dado em centiPoise (cP). Para a determinação da viscosidade cinemática, a Equação 4.14 foi utilizada.

$$cP = cS \cdot d \quad (4.14)$$

em que, cP é a viscosidade dinâmica (centiPoise), cS é a viscosidade cinemática (centiStokes) e d é a massa específica (g cm^{-3}).

4.6.6. ÍNDICE DE IODO

Para determinação do índice de iodo foi utilizado a norma AOCS Cd-1-25, que consiste na titulação da amostra de biomassa com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Primeiramente, adicionou-se $0,1 \text{ g}$ do óleo em um Erlenmeyer de 250 mL , 15 mL de tetracloreto de carbono e 25 mL de solução de Wijs. Em seguida, o Erlenmeyer foi tampado e colocado em um local escuro por um período de 30 min , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Após este período foram adicionados 20 mL de uma solução de iodeto de potássio 100 g L^{-1} e 100 mL de água destilada. Em seguida, foi feita a titulação com o tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até mudança da coloração para amarela. A seguir, foi adicionado 1 mL do indicador de amido 1% e titulado até a solução ficar com uma coloração azul. Foi realizada uma prova em branco. Para a determinação do índice de iodo da amostra, empregou-se a Equação 4.15,

$$I.I. = \frac{(PB - A) \cdot M \cdot 12,69}{m} \quad (4.15)$$

em que, I.I. é o índice de iodo, PB é o volume gasto na prova em branco, A é o volume gasto do titulante, M é a concentração em quantidade de matéria [$0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tiosulfato de sódio] e m é a massa da amostra de óleo em gramas.

4.6.7. DETERMINAÇÃO DE CLOROFILA TOTAL

Foi utilizada a norma AOCS Cc-13d-55 para quantificação da concentração de clorofilas totais ($\mu\text{g mL}^{-1}$) por medições de espectro de absorbância em um espectrofotômetro da Pró-Análise® (modelo UV 1100 Spectrophotometer). Os valores medidos foram da biomassa de microalga e dos óleos extraídos pela mistura 1:2 em volume para etanol e *n*-hexano. Amostras de $0,05 \text{ g}$ foram homogeneizadas com adição de 5 mL de acetona 80%. Os conjuntos foram filtrados e transferidos para balões volumétricos de 100 mL , que foram então completados até o volume com acetona 80%.

Em um balão de 50 mL foi adicionado $0,75 \text{ mL}$ de acetona 80% e depois completado o volume com o extrato filtrado da etapa anterior. O branco

experimental foi obtido em outro balão de 50 mL, no qual foi adicionado 0,75 mL de solução de ácido oxálico saturada em acetona, e depois foi completado com o extrato filtrado. Este procedimento serviu para forçar a conversão de clorofila para feofitina. Após deixar todos os balões em repouso e ao abrigo de luz por 3 h, foram medidas as absorvâncias, a 649 nm e 665 nm, dos extratos preparados. A concentração de clorofilas totais na amostra foi calculada segundo a Equação 4.16.

$$\text{Clorofila Total } (\mu\text{g mL}^{-1}) = (6,45.A_{665}) + (17,72.A_{649}) \quad (4.16)$$

4.6.8. FÓSFORO

Para determinar o teor de fósforo na biomassa e nos lipídios extraídos das microalgas *A. obliquus* foi utilizado um espectrofotômetro da Pró-Análise® (modelo UV 1100 Spectrophotometer). O método empregado foi a AOCS Ca 12-55. Em um cadinho de porcelana com capacidade para 25 mL foi pesado 1 g da amostra e 0,17 g de óxido de zinco. Em seguida, o cadinho foi adicionado em um forno mufla, onde a amostra foi calcinada a 550 °C, por 2 h. Logo após, com o cadinho já a temperatura ambiente, foi adicionado 1,7 mL de água destilada e 1,7 mL de HCl. Após coberto com vidro relógio, o cadinho foi aquecido até a fervura por 5 min com auxílio de uma chapa de aquecimento. Logo após a amostra foi filtrada em papel-filtro qualitativo (80 g m⁻²) e um béquer 50 mL. O cadinho, o vidro-relógio e o papel-filtro foram lavados com água destilada quente para evitar perdas de material. A solução foi então transferida para um tubo de ensaio.

Após resfriar, a solução foi neutralizada até leve turvação com solução 50% de KOH. Foi adicionado novamente HCl até o óxido de zinco precipitado ser dissolvido. Então, foi completado o volume do tubo de ensaio com água destilada e feita agitação vigorosa. Foram pipetados 3,3 mL da solução resultante com pipeta mecânica e adicionado a um novo tubo de ensaio. Neste novo tubo de ensaio foram adicionados 2,7 mL de sulfato de hidrazina 0,015% e 0,7 mL de solução de molibdato de sódio (7 mL H₂SO₄ + 18 mL água destilada + 0,6250 g molibdato). Após tampar e inverter o conjunto por 4 vezes, a tampa foi afrouxada e tubo foi aquecido por 10 min em banho de água fervente. Após o resfriamento a solução foi transferida para um tubo com capacidade para 25 mL e avolumado com água destilada até 16,7 mL. Em seguida, foi realizada a leitura da absorvância a 650 nm com o instrumento com leitura ajustado para 0% de absorvância (100% de

transmitância) com água destilada. Procedimento idêntico foi realizado para preparar o branco analítico.

O padrão experimental foi obtido por meio de alíquotas de solução de hidrogeno fosfato de potássio (0,1097 g em 25 mL de água destilada). Foram obtidos valores conhecidos de absorvância para 0,0, 0,01, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 e 0,10 mg de fósforo, com os quais construiu-se a curva padrão de absorvância versus concentração de fósforo. A porcentagem de fósforo na amostra foi estimada pela Equação 4.17,

$$\text{Fósforo (\%)} = \frac{10.(A - B)}{W.V} \quad (4.17)$$

em que, A é a absorvância da alíquota da amostra (mg), B é a absorvância na alíquota do branco, W é a massa da amostra em g, V é o volume da alíquota feita no procedimento (3,3 mL).

4.6.9. PROTEÍNAS

O teor de proteínas foi determinado pelo método clássico de Kjeldahl (IAL, 2008). Inicialmente, a mistura catalítica foi preparada contendo dióxido de titânio anidro, sulfato de cobre anidro e sulfato de potássio anidro na proporção mássica 1:1:2. Então, aproximadamente 0,5 g da amostra (biomassa e/ou óleo das microalgas *A. obliquus*) foram transferidos para um balão de Kjeldahl de 500 mL. Em seguida, foram adicionados ao balão 20 mL de ácido sulfúrico concentrado e 4 g da mistura catalítica preparada previamente. O balão foi aquecido no digestor até a solução se tornar azul esverdeada (aproximadamente 2 h). Posteriormente, o balão foi resfriado e nele foram adicionados 150 mL de água destilada. A saída do condensador do sistema de digestão foi mergulhada em um béquer de 250 mL contendo 25 mL de uma solução de ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ e 3 gotas do indicador vermelho de metila (1% m/v). Foram ainda transferidos para o balão de digestão aproximadamente 80 mL de uma solução de hidróxido de sódio 40% e 1,0 g de zinco em pó. O balão foi conectado ao sistema de destilação imediatamente após a adição do zinco, o volume do destilado foi recolhido e depois titulado com uma solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH até coloração amarela. O teor de proteínas foi calculado pela Equação 4.18,

$$\text{Proteína (\% m/m)} = \frac{(V \times 0,14 \times 6,25)}{M} \quad (4.18)$$

em que, V é a diferença entre o volume em mL da solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizada na prova em branco e o volume da mesma solução utilizada para titular a amostra, M é a massa inicial de amostra em gramas e $6,25$ é o fator empírico indicado pela metodologia para transformar g de nitrogênio em g de proteínas, considerando que o teor médio de nitrogênio em proteínas é de aproximadamente 16%.

4.6.10. DETERMINAÇÃO DE GLICEROL LIVRE, COMBINADO E TOTAL

O teor de glicerol livre foi determinado pelo método de espectrofotométrico descrito por Bondioli; Bella; Della (2005). Inicialmente, foram pesados $100 \mu\text{L}$ de amostra em um tubo de centrifuga tipo Falcon (15 mL) e, em seguida, foram adicionados 4 mL de *n*-hexano e 4 mL de solução extratora (solução trabalho – água destilada/etanol 95% a uma razão de 50/50 v/v). Logo, o tubo contendo a mistura foi agitado vigorosamente por 5 min e centrifugado a $1.750 \times g$, por 10 min. Logo após a fase superior contendo acilglicerídeos e AGL foi descartada e $0,1 \text{ mL}$ de amostra foi transferido para um frasco de vidro com tampa com capacidade para 10 mL . Em seguida, ao frasco de vidro contendo $0,1 \text{ mL}$ de amostra, foram adicionados $2,4 \text{ mL}$ da solução trabalho e $1,5 \text{ mL}$ de solução de periodato de sódio 10 mmol L^{-1} e agitado por 30 s. Após a agitação foi adicionado ao frasco de vidro $1,5 \text{ mL}$ de solução de acetilacetona $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, que foi aquecido a 70°C , com auxílio de um banho, por 2 min. Em seguida, o frasco contendo amostra foi resfriado em banho de gelo e, após 10 min, foi realizada a leitura de absorvância da solução a 410 nm . Mesmo procedimento foi realizado para obter uma amostra determinada como branco analítico.

Uma curva de calibração foi realizada numa faixa de $0,0002$ a $0,0093 \text{ mg mL}^{-1}$ com leitura de absorvância numa faixa de $0,125$ a $1,143 \text{ Abs}$, com coeficiente de determinação R^2 de $0,9981$. Os teores de glicerol total e combinado foram determinados de acordo com a norma EN14105, por meio das Equações 4.19 e 4.20.

$$\text{Glicerol Total (\%)} = \text{glicerina livre} + 0,255 \times \% \text{MAG} + 0,146 \times \% \text{DAG} + 0,103 \times \% \text{TAG} \quad (4.19)$$

$$\text{Glicerol Combinado (\%)} = \text{glicerol total (\%)} - \text{glicerina livre (\%)} \quad (4.20)$$

4.7. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR ESTEARATO DE ZINCO COMERCIAL

4.7.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A caracterização do catalisador, antes e após as reações, foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um espectrofotômetro *Bomem* modelo MB100. As pastilhas de brometo de potássio foram preparadas após a mistura de 1% da amostra de teste em KBr seco e prensagem a 7 ton. As análises foram realizadas no modo de transmissão, na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e aquisição de 32 varreduras.

4.7.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As medidas foram realizadas em aparelho Shimadzu modelo DRX-7000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) operando a 40 kV e 30 mA. A velocidade de varredura foi de 2° min^{-1} de 3 a 60° em 2θ . As distâncias interplanares basais constantes nos difratogramas de raios X foram obtidas a partir dos picos em que constam os valores com auxílio da Lei de Bragg, conforme Equação 4.21,

$$2d \text{ sen } \theta = m\lambda \quad (4.21)$$

em que, $m = 1, 2, 3, \dots$ (ordem de difração), d é o espaçamento basal, θ é o ângulo de incidência e λ é o comprimento de onda.

4.7.3. ANÁLISE TÉRMICA

As medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e exploratória diferencial - DSC) foram realizadas simultaneamente em um equipamento Mettler-Toledo® TG/SDTA 851, sob fluxo de oxigênio a uma vazão de 50 mL min^{-1} , em

cadinhos de platina e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, numa faixa de 30 a $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.8. REAÇÃO DE HIDRÓLISE

A reação de hidrólise foi conduzida em um reator Parr (modelo 4597), que consiste em um vaso em aço inox de 50 mL de capacidade, com controle (PID) de aquecimento por meio de camisa elétrica e sistema de agitação mecânica. O volume do meio reacional foi mantido em $2/3$ do volume total do reator. O resfriamento foi feito com recipiente contendo água diretamente no vaso do reator.

A remoção da água do meio de reação foi realizada com auxílio de uma centrífuga (Fanem Excelsa II, modelo 206 BL) a 3.500 x g por 15 min. A fase superior, contendo ácido graxo e catalisador, foi retirada com auxílio de uma pipeta. A fase inferior, contendo água e glicerol, foi retirada e adicionada em um frasco âmbar com tampa para posterior análise.

A retirada do catalisador do material hidrolisado foi realizada com auxílio de uma solução contendo etanol e *n*-hexano (mistura 1:1 v/v) em tubo do tipo Falcon com agitação por 5 min. Logo após, foi realizada a centrifugação da amostra por 15 min a 3.500 x g . Em seguida, foi feita a filtragem da amostra em papel filtro qualitativo (80 g m^{-2}), para a retenção de possíveis traços de catalisador. Este processo foi repetido por cinco vezes.

O frasco contendo os produtos de hidrólise, etanol e *n*-hexano foi transferido para um evaporador rotativo (Rota-evaporador IKA®, modelo RV 10) para a remoção dos solventes. A remoção foi realizada a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 rpm e sob pressão negativa de 400 mmHg. Os ácidos graxos foram retirados e armazenados em um frasco âmbar com tampa para posterior análise. O papel filtro contendo o catalisador (após a filtragem) foi seco em estufa a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 48 h, e após a secagem, o catalisador foi removido e armazenado em um recipiente fechado para posterior análise.

As cinéticas de hidrólise foram realizadas nas condições apresentadas na TABELA 4.1. Os tempos de amostragem foram de 0, 15, 30, 60, 120, 240 e 480 min e agitação fixa de 500 rpm.

TABELA 4.1 – CONDIÇÕES EMPREGADAS NAS CINÉTICAS DE HIDRÓLISE DO OPR.

Exp.	T (°C)	RM (óleo:água)	Cat (%)
CH1	140	1:31,5	6
CH2	165	1:31,5	6
CH3	190	1:31,5	6
CH4	140	1:10	10
CH5	190	1:63	6
CH6	220	1:63	6
CH7	250	1:191	6

FONTE: O autor.

LEGENDA: Exp.: experimento; T: temperatura; RM: razão molar; Cat: catalisador; CH: cinética de hidrólise.

4.9. NÚMERO DE TURNOVER (TON)

Para determinar o número de TON foi utilizada a Equação 4.22.

$$\text{TON} = \left(\frac{\text{mol do substrato convertido}}{\text{mol de zinco}} \right) \quad (4.22)$$

considerando como mol de substrato convertido os mols de AGL e monoésteres oriundos da hidrólise do óleo de palma refinado e das reações de esterificação e transesterificação simultâneas. Para o cálculo de frequência de *Turnover* (TOF), que considera o tempo de reação, foi empregada a Equação 4.23.

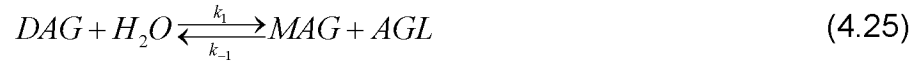
$$\text{TOF} = \left(\frac{\text{mol do substrato convertido}}{\text{mol de zinco} \times \text{tempo}} \right) \quad (4.23)$$

4.10. MODELAGEM CINÉTICA

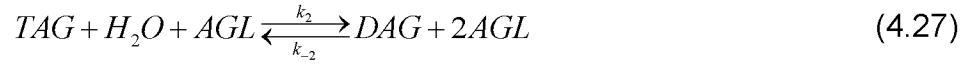
Para as cinéticas de hidrólise realizadas sem a presença do catalisador EZCom o modelo empregado foi o desenvolvido por Almeida et al. (2017). O modelo desenvolvido leva em consideração a autocatálise provocada pelo AGL presente na reação e reconhece que os parâmetros cinéticos de hidrólise não são significativamente diferentes. Deste modo, o mecanismo proposto foi baseado nas equações 4.24 a 4.29.

Para o efeito térmico (sem catálise):





Considerando o efeito do ácido graxo livre como catalisador (sistema autocatalítico):



Sendo que, as constantes de velocidade específicas de reações de hidrólises propostas Almeida et al. (2017) e utilizadas para as cinéticas sem catalisador foram:

$$k_1 = 10^{a_1} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad (4.30)$$

$$k_{-1} = 10^{a_2} \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \exp(C_2 AGL_0) \quad (4.31)$$

$$k_2 = 10^{a_3} \exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right) \quad (4.32)$$

$$k_{-2} = \frac{k_3 k_2}{k_1} \quad (4.33)$$

em que, C_2 é uma constante ajustável e AGL_0 é a concentração inicial de ácido graxo livre no óleo.

Para as reações de hidrólise catalisadas por EZCom considerou-se neste trabalho as seguintes reações:



Sendo que, as constantes de velocidades específicas de reações direta e inversa catalisadas por EZCom foram calculadas pela equação tipo Arrhenius, como indicado pela Equação 4.37.

$$k_{ic} = 10^{a_{ic}} \exp\left(\frac{-E_{ic}}{RT}\right) \quad (4.37)$$

O fator pré-exponencial a_{ic} [(g mol⁻¹)² min⁻¹] e a energia de ativação E_{ic} [kJ mol⁻¹] de cada reação i foram ajustados usando os dados cinéticos experimentais. Para a estimação dos parâmetros cinéticos, primeiramente a função objetivo (FO) foi minimizada usando o método estocástico de otimização por enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization - PSO*). A solução do método foi usada como estimativa inicial para a minimização da função usando a sub-rotina *fminsearch* do *Matlab*.

$$FO = \sum_i^M \sum_{t=1}^{N_i} (Y_{jit}^{exp} - Y_{jit}^{calc})^2 \quad (4.38)$$

Em que, Y_{jit}^{exp} e Y_{jit}^{calc} são os teores mássicos [%] experimentais e calculados de cada componente j no ponto experimental t , para cada curva cinética i , M é o número de curvas cinéticas e N_i é o número de dados experimentais para cada curva cinética. Os componentes j usados na função objetivo foram DAG, MAG, FFA e AGL. Para avaliar a correlação entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo, ou seja, a qualidade do ajuste, foi usado o desvio médio quadrático (*root mean square deviation - rmsd*), Equação 43, em que NOBS é o número total de experimentos.

$$rmsd = \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_{t=1}^{N_i} (Y_{jit}^{exp} - Y_{jit}^{calc})^2}{NOBS}} \quad (4.39)$$

As velocidades de reação para cada etapa da hidrólise do óleo de palma (Equações 4.24 a 4.29) catalisadas por EZCom são descritas a seguir.

$$r_1 = k_1 C_{TAG} C_{H_2O} - k_{-1} C_{DAG} C_{AGL} \quad (4.40)$$

$$r_2 = k_1 C_{DAG} C_{H_2O} - k_{-1} C_{MAG} C_{AGL} \quad (4.41)$$

$$r_3 = k_1 C_{MAG} C_{H_2O} - k_{-1} C_{Gly} C_{AGL} \quad (4.42)$$

$$r_4 = k_2 C_{TAG} C_{H_2O} C_{AGL} - k_{-2} C_{DAG} C_{AGL}^2 \quad (4.43)$$

$$r_5 = k_2 C_{DAG} C_{H_2O} C_{AGL} - k_{-2} C_{MAG} C_{AGL}^2 \quad (4.44)$$

$$r_6 = k_2 C_{MAG} C_{H_2O} C_{AGL} - k_{-2} C_{Gly} C_{AGL}^2 \quad (4.45)$$

$$r_7 = \rho_{cat} \left[k_{1c} C_{TAG} C_{H_2O} - k_{-1c} C_{DAG} C_{AGL} \right] \quad (4.46)$$

$$r_8 = \rho_{cat} \left[k_{2c} C_{DAG} C_{H_2O} - k_{-2c} C_{MAG} C_{AGL} \right] \quad (4.47)$$

$$r_9 = \rho_{cat} \left[k_{3c} C_{MAG} C_{H_2O} - k_{-3c} C_{Gly} C_{AGL} \right] \quad (4.48)$$

em que, r_i é a taxa de reação i [mol gS^{-1}], C_i a concentração em mol g^{-1} de cada componente i [mol gS^{-1}], k_i a constante cinética de equilíbrio de cada reação i e o ρ_{cat} é a concentração do catalisador no meio ($\text{g}_{cat} \text{gS}^{-1}$). O gS é a massa inicial total de substrato (óleo + água, uma vez que a massa total é constante ao longo de toda a reação).

As equações diferenciais para todos os componentes envolvidos na hidrólise do óleo de palma segundo o mecanismo descrito nas Equações 4.40 a 4.48, para um reator batelada a volume constante, tem-se:

$$\frac{dC_{TAG}}{dt} = -r_1 - r_4 - r_7 \quad (4.49)$$

$$\frac{dC_{DAG}}{dt} = r_1 - r_2 + r_4 - r_5 + r_7 - r_8 \quad (4.50)$$

$$\frac{dC_{MAG}}{dt} = r_2 - r_3 + r_5 - r_6 + r_8 - r_9 \quad (4.51)$$

$$\frac{dC_{Gly}}{dt} = r_3 + r_6 + r_9 \quad (4.52)$$

$$\frac{dC_{AGL}}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 + r_7 + r_8 + r_9 \quad (4.53)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = -r_1 - r_2 - r_3 - r_4 - r_5 - r_6 - r_7 - r_8 - r_9 \quad (4.54)$$

Para o desenvolvimento do modelo foi utilizado o *software* Matlab R2015a. As equações diferenciais (conjunto de equações da cinética) foram resolvidas usando a sub-rotina *ode23s* e os parâmetros cinéticos (fator pré-exponencial e energia de ativação) foram ajustados usando a sub-rotina *fminsearch*. Em todos os testes realizados a agitação foi fixada em 500 rpm, considerando que se assume o

mesmo grau de mistura para todas as reações. Logo, o modelo é válido a priori para este grau de mistura.

A Energia de ativação (E_{ai}), a variação de entalpia (ΔH_i), entropia (ΔS_i) e a energia livre de Gibbs foram determinadas de acordo com as Equações

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (4.55)$$

$$\Delta H_i = E_{ai} - RT \quad (4.56)$$

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H_i - \Delta G_i}{T} \quad (4.57)$$

$$\Delta G_i = -RT \ln K_i \quad (4.58)$$

em que, E_a é a energia de ativação e K_i é a constante de equilíbrio.

4.11. REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

As reações de esterificação e transesterificação do material hidrolisado foram conduzidas em um reator Parr (modelo 4561), que consiste de um vaso em aço inox de 300 mL de capacidade com controle (PID) de aquecimento por meio de camisa elétrica, sistema de agitação mecânica e amostrador. O volume do meio reacional foi mantido em 2/3 do volume total do reator. As amostras foram retiradas com abertura da válvula do amostrador (aproximadamente 3 mL). O resfriamento foi feito com recipiente contendo água e gelo diretamente no tubo de vidro contendo a amostra. A separação do catalisador dos monoésteres graxos foi realizada por filtragem da amostra com papel-filtro (80 g m⁻²). O filtro contendo o sólido catalítico foi lavado com álcool correspondente por 3 vezes (aproximadamente 20 mL cada etapa).

O frasco contendo a solução de monoésteres graxos e o álcool foi evaporado com auxílio de um evaporador rotativo (Rotaevaporador IKA®, modelo RV 10) a 50 °C, a 100 rpm, a pressão negativa de 400 mmHg até a completa remoção do solvente. Os monoésteres graxos foram retirados e armazenados em um frasco âmbar com tampa para posterior análise. O papel filtro contendo o catalisador (após a filtragem) foi seco em estufa a 55 °C, por 48 h, e após a secagem, o catalisador foi removido e armazenado em um recipiente fechado para posterior análise.

4.12. AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE ZINCO PARA OS PRODUTOS DE HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA COM ESTEARATO DE ZINCO

O teor de zinco nos produtos de hidrólise foi determinado com o emprego da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES – Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). Inicialmente foi realizado o procedimento de abertura da amostra de acordo com a metodologia de Dugo et al. (2003). Foram pesados 3 g de amostra em um cadinho de porcelana. Em seguida, o material foi calcinado com auxílio de uma mufla a 550 °C, por 4 h, e após o resfriamento a temperatura ambiente, adicionaram-se 25 mL de água ultrapura Milli-Q. Com a ajuda de uma pipeta, a solução contendo o produto calcinado foi transferida para tubos de ensaio com tampa, previamente lavados com solução contendo 10% de ácido nítrico. A cada tubo, foi adicionado 1,3 mL de peróxido de hidrogênio 35%.

As análises foram realizadas em um espectrômetro da Thermo Scientific modelo ICAP 6500, operando com visão axial. As condições instrumentais de operação do ICP OES foram: radiofrequência de 40 MHz; potência da radiofrequência de 1150 W; vazão do gás do plasma de 12 L min⁻¹; vazão do gás auxiliar de 1,0 L min⁻¹; vazão do gás no nebulizador de 0,7 L min⁻¹; tocha de quartzo com vista axial; nebulizador concêntrico; linhas analíticas de 213,857 nm para Zn. Foi utilizado gás argônio com 99,996% de pureza (White Martins/Praxair, São Paulo) para geração do plasma.

Uma curva analítica foi preparada em meio de ácido nítrico 1% (v/v), incluindo a prova em branco, na faixa de 0,01 a 2,0 mg L⁻¹, a partir de diluições sucessivas de uma solução padrão contendo zinco. Os coeficientes de correlação lineares obtidos foram superiores a 0,99 para os elementos, atendendo, assim, os critérios de linearidade.

4.13. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens das microestruturas do catalisador foram obtidas no Centro Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, em um microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo VEJA LMU. As amostras foram fixadas em suportes de cobre com fita adesiva dupla face de carbono e recobertas com uma camada de ouro.

4.14. ÍNDICE DE PERÓXIDOS

Para determinar os índices de peróxidos das amostras hidrolisadas e dos monoésteres etílicos foi empregado o método AOCS Cd 8-53. Em um Erlenmeyer de 125 mL foi pesado 0,5 g de amostra. Em seguida, foram adicionados 10 mL de solução ácido acético:clorofórmio (3:2 V/V). Após agitação da mistura, foi adicionado 0,5 mL da solução saturada de iodeto de potássio (10 g de KI em 6 mL de água destilada). Após agitação, a solução foi deixada em repouso ao abrigo de luz por 1 min. Após o repouso, foram adicionados 10 mL de água destilada e a mistura foi titulada com solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01 mol L^{-1} . Para o cálculo de índice de peróxido, em meq peróxido $\text{kg}^{-1}_{\text{óleo}}$, foi utilizada a Equação 4.59,

$$\text{IP}_{(\text{meq peróxido kg}^{-1})} = \frac{(V - V_0) \times N \times 1000}{m_{\text{óleo}}} \quad (4.59)$$

em que, V é o volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em mL gasto na titulação da amostra, V_0 é volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em mL gasto na titulação do branco, N concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em mol L^{-1} e $m_{\text{óleo}}$ massa da amostra em g.

4.15. DETERMINAÇÃO DE UMIDADE POR KARL FISCHER

O percentual de água nas amostras foi determinado pelo método AOCS Ca 2e-84 em um titulador coulométrico Karl Fischer KEM MKC-610. Utilizou-se o titulante de um componente, Aquametric Composite 5RV.

Aproximadamente 0,2 g de amostra foi pesada em uma seringa em polipropileno sem borracha no êmbolo e, em seguida, transferida para o equipamento. A massa da amostra transferida ao equipamento foi informada ao software do equipamento que, após o término da titulação, apresentou o teor de água na amostra em porcentagem.

4.16. ANÁLISE ESTATÍSTICA

O efeito das variáveis temperatura, percentual de catalisador e razão molar óleo:(água/etanol) dos reagentes, nas reações de hidrólise, esterificação e

transesterificação dos ácidos graxos estudados, foram avaliados a partir da estimativa dos efeitos destas variáveis. A estimativa dos efeitos foi avaliada em termos dos percentuais de conversão em AGL na hidrólise e monoésteres etílicos na (trans)esterificação obtidos nos experimentos do planejamento experimental 2³.

A partir da análise de variância (ANOVA) destes efeitos foi verificada a significância estatística de cada um dos fatores a nível de 5 % ($p < 5$) para a variável resposta. O software utilizado nas análises estatísticas, de Tukey e Superfície de Resposta foi o STATISTICA 7.0 (StatSoft, Tulsa, USA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BIOMASSA DA MICROALGA *A. obliquus*

As propriedades físico-químicas da biomassa da microalga *A. obliquus* são apresentadas na TABELA 5.1.

TABELA 5.1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA BIOMASSA DA MICROALGA *A. obliquus*.

Propriedade	Unidade	Valor
Umidade e voláteis	% (m/m)	7,45±0,24
Cinzas	% (m/m)	4,37±0,21
Clorofila a	µg mL ⁻¹	3,88±0,29
Clorofila b	µg mL ⁻¹	2,99±0,19
Clorofila total	µg mL ⁻¹	6,87±0,69
Fósforo	% (m/m)	0,83±0,01
Proteínas	% (m/m)	38,79±0,24
	% (m/m)	7,40±0,34 ¹
Lipídios	% (m/m)	7,80±0,20 ²
	% (m/m)	7,41±0,22 ³

FONTE: o autor.

LEGENDA: ¹determinado por método Bligh & Dyer (1959). ²determinado por RMN de ¹H. ³determinado pelo método Menezes et al. (2013).

A biomassa seca foi submetida a análise de umidade conforme metodologia descrita no item 4.3.1 e o resultado é apresentado na TABELA 5.1. Valores de umidade em biomassa seca de microalgas análogos ao encontrado neste trabalho também foram relatados por Demirbas (2010) e Lima et al. (2018), entre 8,0% e 9,2%, respectivamente. A presença de água prejudica o processo de extração de lipídios por solvente, uma vez que cria uma barreira polar entre o solvente e o lipídio, que reduz a eficiência na transferência de massa. De acordo com Brandalize et al. (2017), a água intracelular não pode ser removida por processos mecânicos de maneira eficiente impondo, assim, desafios econômicos referentes ao uso de solventes apolares em processo de extração de lipídios em microalgas.

O alto conteúdo de cinzas apresentado pela biomassa (TABELA 5.1) é atribuído aos resíduos inorgânicos (óxidos) formados após a calcinação da matéria orgânica e podem comprometer a qualidade dos extratos obtidos (por exemplo metais pró-oxidantes em óleos), bem como a aplicação destes extratos para

produção de biodiesel, dado que proporcionam danos aos motores pela abrasividade (RAMALHO; JORGE, 2006; DOMINGOS et al., 2007; JORGE, 2009).

A clorofila é o pigmento responsável pela fotossíntese em microrganismos autotróficos, é lipossolúvel e imprime coloração verde indesejável em óleos e gorduras, pois podem atuar como agentes foto-oxidantes. Os valores obtidos para clorofila a e b e total são mostrados na TABELA 5.1. O teor de fósforo também foi determinado na biomassa da microalga *A. obliquus*. Este é encontrado nos microrganismos na forma de fosfolipídios (molécula de ácido fosfórico unida ao glicerol de um DAG por meio de uma ligação éster), sendo componentes importantes das membranas celulares. De acordo com Jorge (2009), os fosfolipídios se oxidam facilmente devido à quantidade elevada de insaturações nas cadeias que os compõem e resultam na formação de peróxidos. Após formados, os peróxidos são iniciadores de muitas reações de deterioração em gorduras animal e vegetal e, em seguida, desencadeiam ataques a outras moléculas de lipídios, produzindo alcanos de diferentes tamanhos, alcenos, aldeídos, entre outros. Além disso, os fosfolipídios atuam como emulsificantes e, quando presentes no biodiesel, conduzem à formação de gomas, que levam ao entupimento de bicos injetores. Outrossim, a presença de fósforo nos combustíveis afeta os conversores catalíticos com o bloqueio dos sítios ativos depositando-se sobre a superfície do catalisador e, na presença de água, produzem ácido fosfórico, que levam à corrosão de partes internas do motor. O envenenamento dos catalisadores conduz ao aumento na emissão de materiais particulados, ou seja, um aglomerado de núcleos de carbono, hidrocarbonetos, SO₃ ou ácido sulfúrico, água e elementos-traço, nocivos à saúde humana (BRAUN et al., 2004; GERPEN, 2005; KANAKRAJ; DIXIT, 2016).

O conteúdo de proteínas foi determinado na biomassa de microalga *A. obliquus*. A quantidade de proteínas varia de acordo com a espécie de microalga e com as condições empregadas no cultivo, como, por exemplo, a disponibilidade de nitrogênio (LIU et al., 2015). Pesquisadores, como Becker (2007) e Demirbas (2011), demonstraram essa variação no conteúdo proteico de diferentes espécies de microalgas, como a espécie *Spirulina platensis* que pode alcançar até 63%, enquanto que as espécies *Chlorella pyrenoidosa* e *Dunaliella salina* podem ser constituídas por até 57% de proteínas. Por outro lado, dados apresentados por Becker (2007) e Renuka et al. (2017) revelam que o conteúdo proteico da *A.*

obliquus encontram-se numa faixa de 36 a 56%, portanto, o valor obtido neste trabalho encontra-se dentro desta faixa.

O diâmetro médio das partículas que compõem a biomassa foi de 0,946 mm, determinado a partir do percentual das frações retidas nas peneiras com aberturas de 8, 12, 20, 24, 32 e 48 mesh ($9,10 \pm 0,38\%$, $19,21 \pm 0,43\%$, $20,98 \pm 0,31\%$, $14,20 \pm 0,28\%$, $12,98 \pm 0,46\%$, $16,89 \pm 0,23\%$, respectivamente). O material não retido nas peneiras correspondeu a $6,63 \pm 0,18\%$ do total de massa empregada no teste e este material não retido não foi agregado nas extrações. De acordo com LIMA et al. (2018), partículas menores apresentam maiores áreas específicas que permitem maior acesso ao solvente, mas partículas muito pequenas podem passar pelo poros do papel filtro utilizado nos processos de extração e se acumularem nos extratos prejudicando o rendimento da extração.

O conteúdo lipídico foi determinado por três metodologias diferentes descritas nos itens 4.3.3, 4.3.4 e 4.3.5. A comparação entre as médias foi realizada pelo teste de Tukey, ao nível de significância de 5%, e o resultado demonstrou que as médias para o conteúdo lipídico determinadas pelos três diferentes métodos não apresentaram diferenças significativas. A princípio, o método de extração de lipídios totais Bligh & Dyer (B&D), extrai lipídios polares pela quebra da associação destes com os constituintes celulares e extrai lipídios apolares com emprego de frações dos solventes metanol e clorofórmio. Assim, de acordo com Smedes & Thomasen (1996), como os lipídios são classificados em dois grupos: neutros ou apolares (acilglicerídeos, esteróis, entre outros) e os polares (AGL, fosfolipídios, esfingolipídios, entre outros), este método extrai os lipídios em sua totalidade.

Por outro lado, o método Hartman e Lago (1973) adaptado por Menezes et al. (2013), consiste na conversão direta em monoésteres alquílicos dos ácidos graxos e acilglicerídeos contidos na biomassa eliminando as etapas de extração e purificação. Deste modo, após o processo, os monoésteres são separados pela adição de solventes *n*-heptano e água, em que a fase superior (heptânica) rica em monoésteres é retirada e, após a evaporação do solvente em excesso, permite a quantificação dos lipídios.

A determinação do conteúdo lipídico por RMN de ^1H de baixo campo consiste, de acordo com Colnago et al. (2007), na aplicação de pulsos de curta duração e altas potências nas regiões das frequências de precessão com o propósito de excitar toda a região espectral a ser analisada. Após os pulsos, os

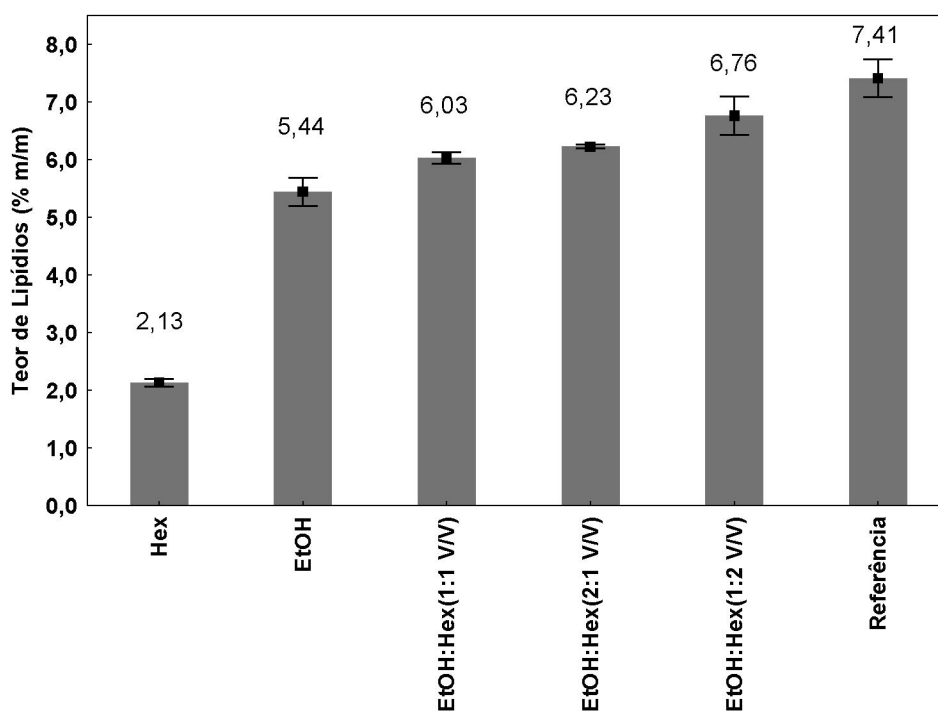
spins excitados retornam ao estado fundamental e, ao retornarem, induzem um sinal conhecido como FID (Free Induction Decay), que contém todas as frequências espectrais sobrepostas. Assim, para determinar a presença de um dos componentes de uma amostra heterogênea, como a do teor de óleo, por exemplo, usa-se a diferença no sinal de tempo de decaimento dos hidrogênios. Como os lipídios apresentam tempo de decaimento lento, foi possível determinar o conteúdo lipídico da microalga.

Para avaliar o rendimento nas extrações de lipídios da microalga *A. obliquus* por Soxhlet e ultrassom foi adotado como referência o valor de 7,41%. Esta escolha é justificada devido ao método descrito por Menezes et al. (2013) demonstrou material suscetível para conversão em monoésteres alquílicos.

5.2. EXTRAÇÃO E RENDIMENTO LIPÍDICO

Na FIGURA 5.1 é mostrado o teor de lipídios extraídos via Soxhlet, por 12 h, na temperatura de ebulição do solvente.

FIGURA 5.1 – TEOR DE LIPÍDIOS EXTRAÍDOS VIA APARATO SOXHLET, POR 12 h, DETERMINADO POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA.



FONTE: o autor.

LEGENDA: Hex: *n*-Hexano, EtOH: Etanol, EtOH:Hex; mistura de etanol:*n*-hexano.

As diferenças entre as médias foram verificadas por teste de Tukey, ao nível de significância de 5%. As médias dos conteúdos lipídicos de Hex, EtOH,

EtOH:Hex e Referência apresentaram diferenças significativas entre todos os tratamentos, com exceção das médias dos conteúdos lipídicos de EtOH:Hex 1:1 e 2:1 (V/V) que não apresentam diferenças significativas.

Na FIGURA 5.1 foi possível observar um aumento significativo de aproximadamente 2,6 vezes no rendimento dos lipídios extraídos pelos solventes *n*-hexano e etanol puros, partindo de 2,13% extraídos pelo *n*-hexano para 5,44% extraídos pelo etanol. O mesmo efeito foi verificado quando a mistura entre os solventes etanol e *n*-hexano nas proporções volumétricas de 1:1, 2:1 e 1:2 foram empregadas nas extrações, que levaram a um aumento de aproximadamente 3,2 vezes no rendimento comparado as extrações com *n*-hexano puro e a um aumento de 1,2 comparado ao etanol puro.

É evidente o aumento nas extrações de lipídios com a variação de polaridade do solvente, partindo de um solvente apolar, o *n*-hexano, para um solvente polar, o etanol. De acordo com Halim et al. (2012), solventes apolares interagem com as longas cadeias hidrofóbicas dos ácidos graxos e lipídios neutros por interações de van der Waals; deste modo, solubilizam esta classe de lipídios. Por outro lado, solventes polares, solubilizam lipídios polares associados às membranas celulares, rompendo as interações eletrostáticas e as ligações de hidrogênio entre elas, aumentando, assim, significativamente o rendimento das extrações.

Desta maneira, a adição do *n*-hexano ao etanol (mistura) proporcionou um aumento real no percentual dos lipídios extraídos e este percentual melhora ainda mais com o aumento na quantidade de *n*-hexano como se pode observar na FIGURA 5.1 pela diferença no rendimento entre as misturas etanol:*n*-hexano de 1:1 para 1:2 (V/V). Efeito semelhante também foi observado no método Bligh & Dyer (1959) e, devido a isso, ocorre a adição de clorofórmio numa segunda etapa deste processo. Já para as microalgas, tal efeito foi atribuído às características dos lipídios que as compõem, dado que são constituídas por uma mistura ácidos graxos polares (AGL) e apolares (TAG) que são solubilizados totalmente (polares) e parcialmente (apolares) pelo etanol. Assim, como o etanol é totalmente miscível em *n*-hexano, o material extraído pelo etanol também é solubilizado pelo *n*-hexano (MARTINS et al., 2013). Além disso, as combinações entre esses solventes favorecem as interações entrópicas e entálpicas, em que a soma destas contribuições diminui a energia livre de Gibbs, leva a um aumento na solubilização

do analito (lipídios) e, por consequência, um melhor arraste deste pela parede celular.

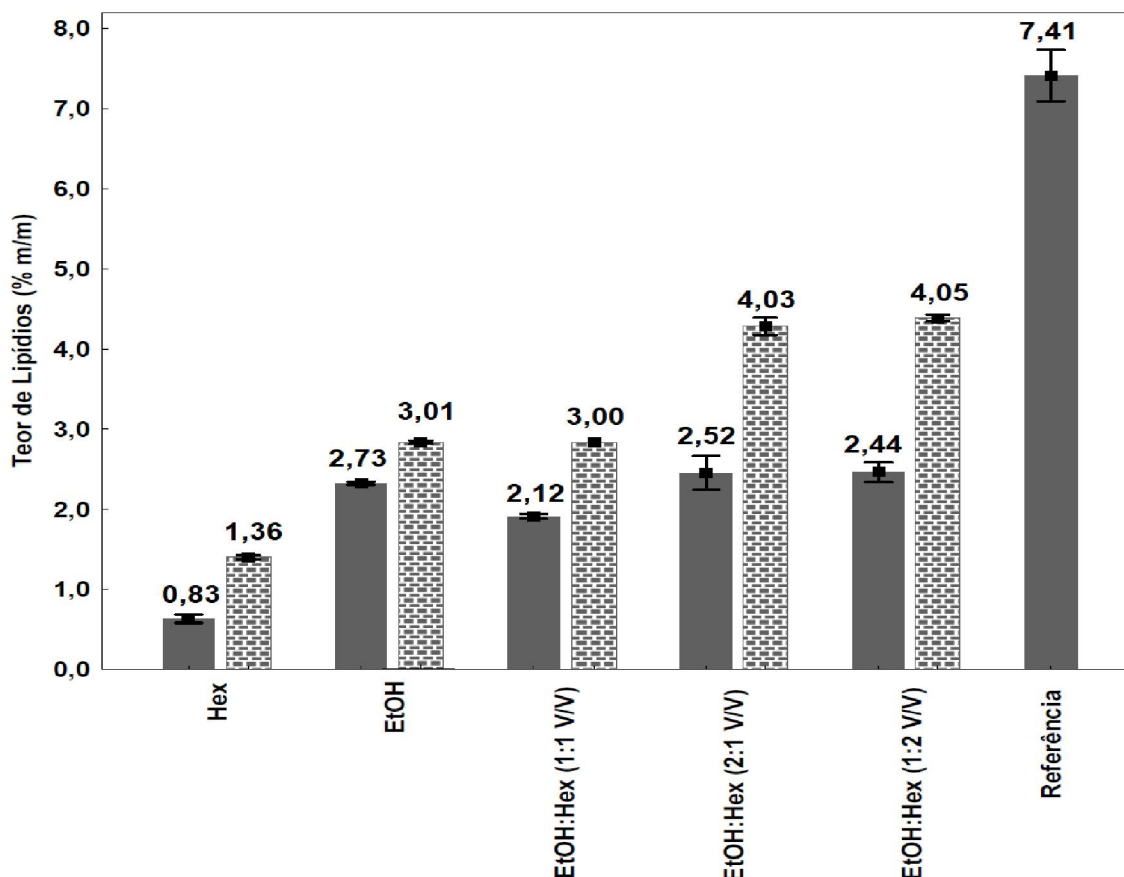
O Soxhlet é uma técnica que emprega refluxo de solvente em um processo intermitente (evaporação → condensação), ou seja, a cada ciclo a biomassa entra em contato com solvente puro a temperatura de ebulição. As temperaturas empregadas nas extrações foram de 68 °C e 78,4 °C para *n*-hexano e etanol puros, respectivamente, e de aproximadamente 55,1 °C para a mistura entre etanol e *n*-hexano. Nota-se que o ponto de ebulição da mistura foi menor quando comparado a dos solventes puros e a explicação para isso está associada a desvios na Lei de Raoult, ou seja, as forças de atração entre as moléculas da mistura etanol e *n*-hexano são mais fracas do que as existentes nos próprios solventes individualmente (PEREIRO; RODRÍGUEZ, 2009). Esta queda no ponto de ebulição foi predita por Vahdat e Sather (1985) e Still (2018) ao analisarem dados de equilíbrio binário líquido-vapor da composição azeotrópica de multicomponentes, dentre estas o etanol e o *n*-hexano, que ocorreram numa faixa de 54,9 a 55,3 °C de acordo com a fração molar (*x*) empregada (*x* de 0,011 a 0,961 de *n*-hexano). Assim, além de proporcionar um maior rendimento na extração de lipídios, a mistura reduz o gasto energético com aquecimento até a temperatura de ebulição, bem como a degradação térmica dos ácidos graxos proporcionadas por altas temperaturas.

Na FIGURA 5.2 mostrado o teor de lipídios extraídos via ultrassom com as mesmas proporções empregadas no aparato Soxhlet (concentração soluto-solvente). Os testes foram realizados nas temperaturas de 30 °C e 60 °C com 100% de potência do equipamento, por um período de 2 h. As diferenças entre as médias foram verificadas por Teste de Tukey, ao nível de significância de 5%. Os resultados demonstraram que as médias do teor lipídico entre etanol e as misturas etanol:*n*-hexano 2:1 e 1:2 (V/V) a 30 °C não apresentaram diferenças significativas. Já a 60 °C, apenas as médias entre etanol puro e a mistura etanol:*n*-hexano 1:1 (V/V) não apresentaram diferenças significativas.

Na FIGURA 5.2 foi possível observar que a mistura dos solventes etanol:*n*-hexano a 30 °C (FIGURA 5.2 – cinza) apresentou o mesmo teor em lipídios quando comparado ao etanol puro. Entretanto, com o aumento da temperatura de 30 °C para 60 °C (FIGURA 5.2 – quadriculado), a mistura se sobressai, aumentando o teor em lipídios consideravelmente. Esse fenômeno é atribuído ao aumento da

contribuição do termo “ $T.\Delta S$ ”, que leva o decréscimo da energia livre de Gibbs, favorecendo, desse modo, a interação entre soluto e solvente (solvatação) e o arraste dos lipídios.

FIGURA 5.2 – TEOR DE LIPÍDIOS EXTRAÍDOS VIA ULTRASSOM POR 2 h DETERMINADO POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA.



FONTE: o autor.

LEGENDA: Cinza: teor de lipídios extraídos a 30°C. Quadriculado: teor de lipídios extraídos a 60°C. Hex: *n*-hexano, EtOH: Etanol, EtOH:Hex; mistura de etanol:*n*-hexano.

Na TABELA 5.2 foi apresentado o rendimento das extrações por aparato Soxhlet e banho de ultrassom (60 °C) determinados a partir do teor de ésteres presentes nos extratos obtidos, na biomassa extraída e na biomassa seca.

Em todos os casos analisados na TABELA 5.2, as extrações com *n*-hexano se mostraram menos eficientes quando comparados as extrações com etanol e com a mistura de etanol e *n*-hexano 1:2 (V/V). Essas observações também foram descritas por Batista et al. (2016), Baumgardt et al. (2016), Brandalize et al. (2017) e Lima et al. (2018), que obtiveram teores em lipídios de 2,7%, 2,7%, 1,7% e 8,5% empregando solvente *n*-hexano e de 18,0%, 7,6%, 11,9% e 10,2% com etanol como solvente em aparato Soxhlet, por 12 h. O mesmo comportamento também foi observado por Brandalize et al. (2017), em extrações realizadas em banho de

ultrassom com o emprego dos solventes *n*-hexano e etanol e os teores em lipídios foi de 2,4 e 14,6%, respectivamente. Esse aumento no rendimento também ocorre quando a mistura dos solventes etanol:*n*-hexano 1:2 (V/V) foi utilizada, com teores de 3,2 e 3,1 vezes para Soxhlet e ultrassom, respectivamente, quando comparadas as extrações realizadas com o *n*-hexano puro.

TABELA 5.2 – RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE MICROALGAS *A. obliquus* EM APARATO SOXHLET E BANHO DE ULTRASSOM.

Rendimento	Solvente	<i>n</i> -hexano		Etanol		EtOH:Hex 1:2	
		Soxhlet	Ultrassom	Soxhlet	Ultrassom	Soxhlet	Ultrassom
Extraíveis totais (%)		4,12±0,06	3,22±0,03	9,48±0,21	4,47±0,02	12,05±0,30	7,54±0,04
Teor de ésteres nos extratos (g 100 g ⁻¹)		51,70±0,02	43,48±0,09	57,38±0,01	63,09±0,06	56,10±0,01	58,09±0,04
Teor de ésteres nos extratos (g 100 g ⁻¹ de biomassa) (A)		2,13±0,03	1,40±0,01	5,44±0,12	2,82±0,01	6,76±0,17	4,38±0,04
Teor de ésteres no resíduo (g 100 g ⁻¹) (B)		5,17±0,04	5,56±0,02	1,86±0,13	3,67±0,01	0,73±0,18	2,62±0,03
A + B		7,30±0,07	6,96±0,03	7,30±0,25	6,49±0,02	7,49±0,35	7,00±0,05
Percentual de lipídio extraído do conteúdo total (7,41%)		28,74±0,40	18,89±0,13	73,41±1,62	38,06±0,13	91,23±2,29	59,11±0,27

FONTE: o autor.

LEGENDA: EtOH:Hex – Etanol:*n*-hexano.

Ao equiparar o percentual de lipídios extraídos com o teor de lipídios totais da microalga *A. obliquus*, de acordo com o apresentado na TABELA 5., verificou-se que a mistura de solvente etanol:*n*-hexano 1:2 (vol/vol) extraiu aproximadamente 92% de todo o teor lipídico (TABELA 5.2). Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que apresente comparações entre os rendimentos obtidos nas extrações com o teor total de lipídios contidos nas microalgas estudadas, mas apenas relatos de que um método ou solvente extrai mais ou menos lipídios que o outro, para contrastar com os resultados obtidos neste trabalho.

Os extratos obtidos nas extrações foram submetidos as metodologias descritas nos itens 4.3.5 e 4.5.1 para obtenção de suas respectivas composições químicas e os resultados são apresentados na TABELA 5.3. Os resultados demonstraram que os produtos das extrações via aparato Soxhlet e banho de ultrassom, com o uso de solventes etanol e *n*-hexano puros e da mistura entres eles, apresentaram pequena variabilidade quanto à composição química. Notou-se que os ácidos graxos insaturados são majoritários, com aproximadamente 62,7% e consistem em 31,9% de monoinsaturados e 30,8% de poli-insaturados (PUFAs), com no máximo de três insaturações na cadeia.

TABELA 5.3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÁCIDOS GRAXOS DA MICROALGA *A. obliquus* DETERMINADA POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA.

Amostra	C4:0	C11:0	C12:0	C13:0	C14:0	C14:1	C15:0	C15:1	C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1E
B&D	0,49	0,63	0,86	1,73	0,87	0,44	0,76	1,12	22,29	2,86	1,19	0,56	6,60	3,84
EtOH (U)	0,42	0,40	0,02	1,94	0,97	1,47	0,79	1,10	22,58	2,98	1,79	2,38	5,93	3,98
Hex (U)	0,87	0,16	1,26	2,69	1,24	1,79	0,86	1,52	21,57	2,62	1,49	2,30	3,93	4,24
EtOH:Hex 1:1(U)	0,98	0,44	1,03	2,03	1,04	1,64	0,8	1,22	22,37	3,03	1,74	2,31	5,76	4,25
EtOH:Hex 2:1(U)	0,39	0,47	1,05	2,07	1,07	0,39	0,78	0,62	22,75	2,97	1,14	0,51	6,79	4,06
EtOH: Hex 1:2(U)	0,33	0,29	1,04	1,75	0,64	0,35	0,75	0,50	23,75	3,03	1,10	2,13	6,33	4,61
EtOH (S)	0,87	0,62	1,06	1,57	0,87	0,68	0,57	1,06	22,11	2,83	1,08	0,51	5,51	3,95
Hex (S)	nd	1,23	1,21	2,28	0,61	1,28	0,85	0,77	21,23	3,04	1,11	0,55	5,84	3,74
EtOH:Hex 1:1(S)	nd	0,91	1,28	2,06	0,99	1,43	0,72	0,73	21,72	2,96	1,12	0,47	7,12	3,63
EtOH:Hex 2:1(S)	0,99	0,93	1,03	1,90	0,76	1,58	0,73	0,61	21,42	2,82	1,15	0,55	7,02	3,73
EtOH:Hex 1:2(S)	0,68	0,75	0,98	2,11	0,80	1,01	0,76	0,69	21,03	2,55	1,08	0,50	7,14	3,97

Amostra	C18:1O	C18:2LE	C18:2(L)	C18:3G	C18:3L	C20:0	C20:1	C22:0	C20:2	C21:0	C20:3(8)	C24:0	C24:1
B&D	17,16	1,69	1,80	10,52	18,17	0,59	2,54	0,87	0,91	0,30	0,45	0,44	0,27
EtOH (U)	19,80	0,99	0,69	9,57	15,77	nd	2,22	1,37	1,94	0,20	0,20	0,42	nd
Hex (U)	21,58	1,32	1,32	9,43	14,66	0,55	2,01	0,58	0,48	0,30	0,72	0,48	nd
EtOH:Hex 1:1(U)	18,63	1,38	1,35	9,42	15,65	0,53	2,16	0,38	0,34	0,30	0,72	0,50	nd
EtOH:Hex 2:1(U)	19,22	1,43	1,47	9,97	17,14	0,56	2,59	0,40	0,35	0,31	0,98	0,52	nd
EtOH:Hex 1:2(U)	19,81	1,44	1,41	9,69	16,44	0,54	2,43	0,51	0,32	0,31	0,50	nd	nd
EtOH (S)	20,53	1,10	1,08	10,46	18,18	0,62	2,87	0,98	0,34	nd	0,48	nd	nd
Hex (S)	19,86	1,48	1,48	10,41	17,51	0,61	2,55	0,44	0,42	0,86	1,13	0,41	nd
EtOH:Hex 1:1(S)	19,47	0,94	0,43	10,14	17,41	0,55	2,76	0,48	0,33	0,97	0,83	0,52	nd
EtOH:Hex 2:1(S)	18,60	1,47	1,47	9,86	16,60	0,85	2,68	0,43	0,23	0,86	1,20	0,50	nd
EtOH:Hex 1:2(S)	20,77	1,32	1,26	9,69	16,84	0,59	2,55	0,40	0,38	0,82	0,81	0,51	nd

FONTE: o autor.

LEGENDA: nd – não detectado. U – Ultrassom. S – Soxhlet. B&D – Bligh & Dyer. C4:0 – Ác. Butírico; C11:0 – Ác. Undecanoico; C12:0 – Ác. Láurico; C13:0 – Ác. Tridecanoico; C14:0 – Ác. Mirístico; C14:1 – Ác. Miristoleico; C15:0 – Ác. Pentadecanoico; C15:1 – Ác. *cis*-10-Pentadecenoico; C16:0 – Ác. Palmítico; C16:1 – Ác. Palmitoleico; C17:0 – Ác. Heptadecanoico; C17:1 – Ác. *cis*-10-Heptadecenoico; C18:0 – Ác. Estearico; C18:1E – Ác. Elaídico; C18:1O – Ác. Oleico; C18:2LE – Ác. Linolelaídico; C18:2L – Ác. Linoleico; C18:3G – Ác. γ -Linoleico; C18:3L – Ác. Linolênico; C20:0 – Ác. Aracídico; C20:1 – Ác. *cis*-11-Eicosenóico; C22:0 – Ác. Behênico; C20:2 – Ác. *cis*-11-Eicosadienóico; C21:0 – Ác. Henecoisanóico; C20:3(8) – Ác. *cis*-8,11,14-Eicosatrienóico; C24:0 – Ác. Lignocerico; C24:1 – Ác. Nervônico.

De acordo com Su et al. (2011), a proporção de PUFA's na *A. obliquus* pode ser bem mais elevada, chegando até a 40% da composição da fração lipídica e seu acúmulo está sujeito a variações nos fatores ambientais e nutricionais presentes durante as etapas de cultivo e de recuperação da biomassa produzida. Já os ácidos graxos saturados apresentaram aproximadamente 37,2% da composição lipídica.

D'oca et al. (2011), Baumgardt et al. (2016) e Lima et al. (2018) também relataram pequenas diferenças na análise composicional dos extratos ao utilizarem diferentes solventes para extração dos lipídios de microalgas marinhas e dulcícolas, tais como *Chorella pyrenoidosa*, *Nannochloropsis oculata* e *Choricystis minor* var. *minor*, respectivamente.

Além disso, foram observados em todas as extrações realizadas, a presença de aproximadamente 7,2% de ácidos graxos com cadeias ímpares de átomos de carbono. De acordo com Vlaeminck et al. (2006) e Petkowicz (2007), a presença de ácidos graxos contendo número ímpar de átomos de carbono pode estar associada à contaminação da biomassa por bactérias e a lipídios que fazem parte da constituição da membrana celular.

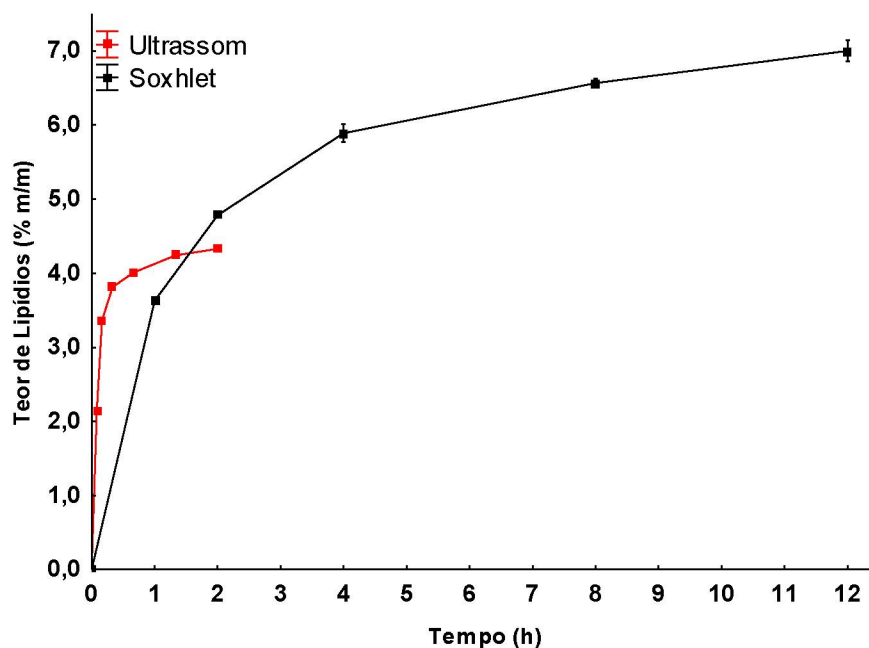
5.3. OTIMIZAÇÃO NO TEMPO DE EXTRAÇÃO DE LIPÍDIOS

Na FIGURA 5.3 são mostrados os resultados obtidos para a extração de lipídios via ultrassom e Soxhlet, com a mistura de solventes etanol:*n*-hexano 1:2 (V/V) em função do tempo.

A temperatura de extração no ultrassom foi de 60 °C nos tempos de 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0, 7, 1,3 e 2,0 h (0, 5, 10, 20, 40, 80 e 120 min). Verificou-se que o processo apresentou queda significativa no rendimento após 0,7 h (40 min), com ganhos irrelevantes após o mesmo período (80 min), de forma que, a queda no rendimento foi proporcionada pela saturação do solvente (FIGURA - vermelho). A extração via Soxhlet foi realizada nos tempos de 0, 1, 2, 4, 8 e 12 h na temperatura de ebulição da mistura (FIGURA 5.3 – preto). Observou-se uma redução na eficiência na extração após 4 h, mas o processo não atingiu o equilíbrio. Ao se comparar os rendimentos na extração entre as metodologias utilizadas nos períodos de 1 e 2 h, observou-se que o ultrassom foi mais eficiente na primeira hora em relação ao Soxhlet e foi superado pelo mesmo após 2 h. A queda na eficiência de extração

pelo ultrassom, como já mencionado, foi proporcionada pela saturação do solvente, o que não acontece na extração via Soxhlet.

FIGURA 5.3 – CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE LIPÍDIOS DAS MICROALGAS *A. obliquus*.



FONTE: o autor.

Portanto, o levantamento de dados pertinentes às extrações de lipídios possibilitou a redução expressiva dos tempos de extração em ambas as metodologias, ou seja, para 4 h no Soxhlet e para 40 min no ultrassom. Com o objetivo de otimizar o tempo de extração, a extração sequencial com o emprego de ambas metodologias foi realizada, ou seja, 40 min via ultrassom e 4 h em aparato Soxhlet. O resultado obtido foi idêntico ao rendimento após 12 h via Soxhlet com a mistura de solventes etanol:*n*-hexano 1:2 (V/V), intensificando o processo de extração com ganho significativo em eficiência e balanço energético.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS OBTIDOS DA MICROALGA *A. obliquus*

As propriedades físico-químicas determinadas para os ácidos graxos (AG) obtidos da microalga *A. obliquus* são exibidas na TABELA 5.4. Os ácidos graxos foram obtidos via Soxhlet a partir da mistura de solvente etanol:*n*-hexano nas proporções 1:2 (V/V).

Como observado na TABELA 5.4, o extrato lipídico apresentou elevada acidez e isto ocorre devido a estímulos químicos e físicos impostos pelo ambiente

na etapa de biossíntese dos lipídios nas microalgas. De acordo com Pereira *et al.* (2012), o estresse ou estímulo químico é proporcionado por limitações de nitrogênio, pela salinidade e pelo pH do meio de cultivo, que afetam o metabolismo das microalgas e propiciam a produção e o acúmulo de AGL. Da mesma maneira, os estímulos físicos, como temperatura e intensidade da luz, afetam a formação de TAG e a composição dos ácidos graxos nas microalgas. Assim, altas temperaturas favorecem o acúmulo de ácidos graxos saturados e baixas temperaturas favorecem o acúmulo de insaturados. Do mesmo modo, a intensidade da luz influencia tanto na composição lipídica quanto na formação de TAG, ou seja, altas intensidades de luz favorecem a formação de lipídios neutros (TAG) e baixas intensidades de luz favorecem os ácidos graxos livres. O elevado conteúdo de AGL dá ao óleo extraído um caráter semissólido, conforme observado na FIGURA 5.4.

TABELA 5.4 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÁCIDOS GRAXOS EXTRAÍDOS DA MICROALGA *A. obliquus*.

Propriedade	Unidade	Quantidade
Índice de acidez ¹	g ácido 100 g ⁻¹	74,41±0,44
Índice de saponificação	mg KOH g ⁻¹	165,66±1,99
Massa molar média dos AGL	g mol ⁻¹	271,84±2,03
Índice de iodo	g I ₂ 100 g ⁻¹	156,40±0,76
Massa específica a 40 °C	g cm ⁻³	0,9458±0,0018
Visc. cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	33,33±0,13
Umidade e voláteis	% (m/m)	4,31±0,05
Cinzas	% (m/m)	0,85±0,02
Clorofila a	µg mL ⁻¹	6,88±0,17
Clorofila b	µg mL ⁻¹	3,53±0,15
Clorofila total	µg mL ⁻¹	10,41±1,64
Fósforo	% (m/m)	0,89±0,07
Proteínas	% (m/m)	22,91±0,84
Monoacilglicerídeos (MAG)	% (m/m)	0,40±0,03
Diacilglicerídeos (DAG)	% (m/m)	2,70±0,13
Triacilglicerídeos (TAG)	% (m/m)	11,28±0,78

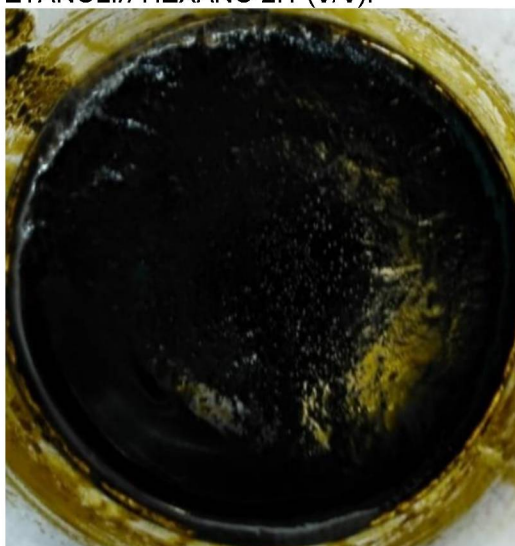
FONTE: o autor.

LEGENDA: ¹ O índice de acidez foi determinado a partir da massa molar média obtida para os ácidos graxos livres da microalga.

A composição química dos AG extraídos da microalga *A. obliquus* empregando Soxhlet com a mistura de solventes etanol:*n*-hexano 1:2 (V/V) está em destaque na TABELA 5.3. As amostras apresentaram composição formada majoritariamente pelos seguintes monoésteres metílicos: palmitato (C16:0),

palmitoleato (C16:1), estearato (C18:0), elaídato (C18:1), oleato (C18:1), γ -linolenato (C18:3), α -linolenato (C18:3), *cis*-11-eicosanoato (C20:1), sendo a porcentagem média apresentada por cada um deles de 23,8%, 3,0%, 6,3%, 4,6%, 19,8%, 9,7%, 16,4% e 2,4%, respectivamente, perfazendo 86% do total de lipídios. A predominância destes ácidos graxos para esta microalga também foi descrita nos estudos de Griffiths *et al.* (2012), Xin *et al.* (2011), Ho *et al.* (2012), Choi *et al.* (2015).

FIGURA 5.4 – ÓLEO DE MICROALGA *A. obliquus* EXTRAÍDO VIA SOXHLET EMPREGANDO MISTURA ETANOL:*n*-HEXANO 2:1 (V/V).



FONTE: o autor.

A massa específica e a viscosidade cinemática foram determinadas de acordo com as metodologias descritas nos itens 4.6.4 e 4.6.5 e os resultados obtidos encontram-se na TABELA 5.4. Os valores obtidos para o óleo extraído da *A. obliquus* encontram-se dentro de uma faixa que varia de 0,91 a 0,96 g cm⁻³ para a massa específica e 29 a 46 mm² s⁻¹ para a viscosidade, determinadas para diferentes espécies de microalgas, conforme descrito por Haik *et al.* (2010), Zhu *et al.* (2013), Lucchesi *et al.* (2014). Em comparação aos óleos vegetais refinados a massa específica a 40 °C encontra-se bem acima dos valores encontrados na literatura para colza, palma e soja, ou seja, de 0,9027, 0,8996 e 0,9061 g cm⁻³, respectivamente (ESTEBAN *et al.*, 2012). No entanto, a viscosidade a 40 °C encontra-se próximo aos valores determinados para colza, palma e soja, ou seja, de 34,06, 45,34 e 31,42 mm² s⁻¹ (ESTEBAN *et al.*, 2012).

A clorofila, presente no extrato (TABELA 5.4), serve como parâmetro de avaliação da qualidade de óleos, conferindo uma coloração escura indesejável além de reduzir a estabilidade oxidativa por ser uma molécula pró-oxidante na

presença de luz. A presença de clorofila no extrato lipídico é atribuída ao diterpeno (fitol) ligado à clorofila que, segundo Borrmann et al. (2009), a torna apolar e lipossolúvel. Consequentemente, a clorofila é extraída juntamente com os lipídios. A atividade como agente pró-oxidante somente ocorre quando a clorofila sofre degradação durante o período de armazenamento dos AG, com formação de feoforbida (pela perda do Mg^{2+} e fitol) e feofitina (pela perda do Mg^{2+}). Os produtos de degradação operam como sensibilizadores na presença de luz e juntamente com o oxigênio atuam como agentes oxidantes (TAUTORUS; LOW, 1993; CHOE; MIN, 2006; BORRMANN et al., 2009).

O fósforo foi determinado de acordo com a metodologia descrita no item 4.6.8 e o resultado é apresentado na TABELA 5.4. A presença de fósforo nos ácidos graxos é atribuída aos fosfolipídios, principais componentes das membranas celulares. A estrutura dos fosfolipídios é derivada da estrutura dos TAG, conforme mencionado no item 5.1, com a substituição de uma molécula de ácido graxo por uma molécula de éster de ácido fosfórico. Esses compostos são conhecidos como gomas e atuam como surfactantes por apresentarem grupos hidrofílicos e hidrofóbicos em sua molécula. Assim, a parte hidrofóbica é solubilizada pelo óleo e a parte hidrofílica ficam na sua superfície. Com isso, os fosfolipídios diminuem a tensão superficial dos óleos e aumentam a taxa de difusão de oxigênio e da água acelerando a oxidação dos lipídios (CHOE; MIN, 2006; RAMOS et al., 2017).

O elevado teor umidade apresentado no extrato lipídico (TABELA 5.4) pode ocasionar a hidrólise dos TAG. Além disso, a presença de água juntamente com os fosfolipídios pode acelerar o processo de oxidação dos AG. O teor de cinzas está associado a presença de metais e, de acordo com Choe & Min (2006), podem atuar como agentes oxidantes em óleos e gorduras.

A presença de proteínas no extrato está associada às interações de van der Waals que ocorrem com os solventes empregados na extração e as proteínas. De acordo com Hidalgo e Zamora (2006), a presença de proteínas em todos os óleos vegetais virgens é comum independentemente do método de extração e, mesmo após a etapa de refino, quantidades remanescentes de proteínas ainda estarão presentes em menor quantidade. As proteínas são removidas por adição de água ao óleo aquecido entre 60 e 70 °C, seguida por centrifugação, processo conhecido como degomagem (MANDARINO; ROESSING, 2001; HIDALGO; ZAMORA, 2006).

As características dos AG que compõem a *A. obliquus* devem ser levadas em consideração visto que as propriedades dos monoésteres alquílicos, assim como seu processo de obtenção, dependem fortemente destas. O alto conteúdo de AGL e umidade limitam o uso desta matéria-prima em processos tradicionais de transesterificação em meio alcalino, já que este processo é bastante sensível à presença de AGL, que consomem o catalisador alcalino devido a produção de sais de ácidos graxos (sabão). Por outro lado, o processo de esterificação poderia converter rapidamente os AGL em monoésteres alquílicos, bem como os TAG mas, como mencionado no item 2.3.1, a transesterificação em meio ácido é um processo lento, que o torna inviável. Assim, o emprego de processos híbridos como esterificação seguida da transesterificação alcalina, esterificação simultânea à transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos e a hidrólise seguida da esterificação (hidroesterificação) contornariam este problema.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA REFINADO

As propriedades físico-químicas determinadas para o óleo de palma refinado (OPR) utilizado neste trabalho são apresentadas na TABELA 5.5.

TABELA 5.5 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO OPR.

Propriedade	Unidade	Quantidade	ANVISA
Índice de acidez ¹	g ácido 100 g ⁻¹	0,30±0,03	<0,30
Índice de saponificação	mg KOH g ⁻¹	195,39±2,08	190-209
Massa molar média (AGL)	g mol ⁻¹	273,87±1,12	-
Massa molar média (TAG)	g mol ⁻¹	859,65±2,62	-
Índice de iodo	g I ₂ 100 g ⁻¹	52,27±1,10	49-55
Massa específica a 40°C	g mL ⁻¹	0,8988±0,0048	0,89-0,90
Visc. cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	29,10±0,20	-
Umidade e voláteis	% (m/m)	0,25±0,01	-
Cinzas	% (m/m)	0,84±0,02	-
Monoacilglicerídeos	% (m/m)	0,47±0,02	-
Diacilglicerídeos	% (m/m)	1,07±0,01	-
Triacilglicerídeos	% (m/m)	98,16±0,05	-

FONTE: o autor.

LEGENDA: ¹ O índice de acidez foi determinado a partir da massa molar média obtida para os ácidos graxos livres do óleo de palma refinado.

O índice de saponificação, o índice de acidez, a massa específica e o índice de iodo apresentaram-se dentro do especificado pelas normas da Agência Nacional

de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2017). A viscosidade está de acordo com os trabalhos apresentados por Moreira (2007) e Esteban *et al.* (2012), parâmetro este relacionado ao tamanho da cadeia carbônica e com o grau de insaturação.

A quantidade de material graxo presente no OPR, que teoricamente pode ser transformada em monoésteres alquílicos, seja por esterificação ou por transesterificação, foi estimada pelo índice de saponificação e, a partir deste resultado, foi possível determinar o valor da massa molar média (MM) do OPR, bem como o valor da massa molar média (MM) dos AGL que os constituem. Estes valores serviram como parâmetros para estabelecer as relações molares empregadas neste estudo. O OPR apresentou baixo teor de umidade e acidez que são característicos de óleos vegetais que sofreram processo de refino, igualmente, o elevado teor de TAG.

Na TABELA 5.6 é apresentada a composição química em ácidos graxos do OPR. Verificou-se que o óleo é composto majoritariamente por ácido palmítico (40,59%) e por ácido oleico (43,90%) totalizando, em média, 84,49% de toda a matéria-prima. A consistência semissólida apresentada pelo OPR a temperatura ambiente foi atribuída a 55,52% de ácidos graxos saturados presentes em sua composição contra 44,10% de ácidos graxos insaturados. Por este motivo, as amostras foram sempre mantidas em estufa a 45 °C antes das reações.

TABELA 5.6 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÁCIDOS GRAXOS DO OPR.

Ácido Graxo	Cn:m ¹	% (m/m)
Mirístico	C14:0	0,97 ± 0,01
Palmítico	C16:0	40,59 ± 0,03
Esteárico	C18:0	4,85 ± 0,03
Elaídico	C18:1	0,57 ± 0,06
Oleico	C18:1	43,90 ± 0,03
Linoleico	C18:2	0,20 ± 0,03
Eicosanóico	C20:0	9,11 ± 0,01

FONTE: o autor.

LEGENDA: ¹ n = número de carbonos na cadeia; m = número de insaturações.

O elevado conteúdo de ácidos graxos saturados proporciona uma alta viscosidade do OPR e lhe confere um caráter semissólido a temperatura ambiente. Essa alta viscosidade é transferida para o combustível obtido a partir desta matéria-prima e, desse modo, pode comprometer as propriedades de fluxo dos combustíveis em baixas temperaturas, reduzindo a sua fluidez e, assim, levar à

interrupção do fluxo de combustível e o entupimento do sistema de filtração. Em contrapartida, a presença de ácidos graxos saturados produz um combustível com alto número de cetanos. Outrossim, o baixo índice de iodo apresentado demonstra que o OPR apresenta uma maior estabilidade oxidativa, podendo ser armazenado por longos períodos.

O OPR foi empregado neste trabalho para a obtenção de dados para serem aplicados em reações com os AG obtidos da microalga *A. obliquus* pois, a quantidade de biomassa fornecida não supriria tantos ensaios. Embora a composição química do óleo de microalgas seja diferente da composição química dos ácidos graxos do óleo de palma, conforme já demonstrado por Gonçalves et al. (2011), Kanda et al. (2017) e Santos et al. (2017), a diferença de reatividade química entre os ácidos carboxílicos em reações de esterificação com o metanol/etanol é relativamente pequena. Além disso, o OPR é uma das matérias-primas mais utilizadas no mundo para obtenção de monoésteres graxos e na indústria oleoquímica. De acordo com Flach e Lieberz (2017), apesar de ser o óleo mais produzido no mundo, o óleo de palma é responsável por 14% de todo o biodiesel, ficando atrás do óleo de colza (50%) e soja (15%) de um total de 42 bilhões de litros produzidos no ano de 2017. No Brasil, segundo Tokarski (2018), apenas 1% do biodiesel é derivado de óleo de palma.

Apesar das características físico-químicas entre os AG obtidos da microalga *A. obliquus* e o OPR apresentarem algumas diferenças como índice de acidez, índice de iodo, massa específica e teor de TAG, ambas espécies oleaginosas exibem seu melhor desempenho em regiões tropicais como o norte e nordeste brasileiro. Regiões estas que apresentam condições favoráveis ao cultivo como luz e temperatura essenciais para estas espécies. Além disso, as microalgas podem proporcionar o desenvolvimento sócio regional ao serem implementadas nessas regiões, como já vem acontecendo com a palma. Para tornar o OPR tão ácido quanto o óleo de microalga extraído foi realizado a hidrólise do mesmo empregando o estearato de zinco como catalisador.

5.6. HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA REFINADO CATALISADA POR ESTEARATO DE ZINCO

Testes iniciais foram realizados para determinar as variáveis e os dois níveis (+) e (-) para serem empregados no planejamento experimental para a

hidrólise do OPR catalisada por estearato de zinco (EZCom). Testes iniciais foram realizados fixando a temperatura em 140 °C, a razão molar óleo:água em 1:10 e 6% de catalisador em relação à massa do óleo. A agitação foi mantida a 500 rotações por minuto (rpm) e os tempos avaliados foram 0, 120, 240, e 480 min. Os valores e as variáveis empregadas foram as melhores condições obtidas nos experimentos realizados por Ramos et al. (2015) na metanólise do óleo de palma. Os resultados obtidos em relação à acidez foram de $1,30\pm 0,02\%$, $11,73\pm 0,27\%$, $20,24\pm 0,05\%$ e $30,80\pm 0,23\%$ para os tempos de 0, 120, 240, e 480 min, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos, o tempo de reação foi fixado em 240 min para realizar os demais testes com variação de temperatura. Logo, as temperaturas avaliadas foram de 140, 160, 180, 190 e 200 °C. A razão molar óleo:água foi mantida em 1:10, bem como o percentual de catalisador em 6% em relação à massa de óleo e a agitação em 500 rpm. Os resultados obtidos em relação à acidez foram $20,24\pm 0,05\%$, $21,39\pm 0,08\%$, $23,46\pm 0,31\%$, $25,44\pm 0,01\%$ e $18,26\pm 0,15\%$ para as temperaturas de 140, 160, 180, 190 e 200°C, respectivamente.

Assim, com o tempo de reação fixo em 240 min e a agitação fixa em 500 rpm, as variáveis temperatura, razão molar (RM) óleo:água e percentual de estearato de zinco comercial (empregado como catalisador) foram testadas em um planejamento fatorial (PF) do tipo 2^3 , tendo os níveis mínimos (-) e máximos (+) a temperatura de 140 e 190°C, $RM_{\text{óleo:água}}$ 1:10 e 1:53 e a teor de catalisador (Cat) 2 e 10% (m/m) em relação à massa do material graxo. O planejamento fatorial e os resultados obtidos são apresentados na TABELA 5.7.

O conteúdo de AGL gerado foi estimado pelo aumento no índice de acidez das amostras e as medidas cromatográficas de GC permitiram a determinação dos valores de MAG, DAG e TAG. Inicialmente, um PF 2^3 foi executado na tentativa de se modelar o sistema linearmente, mas o modelo gerado não atendeu aos pré-requisitos da análise de variância (ANOVA).

Isto posto, foi verificada a influência dos termos quadráticos por meio do teste de curvatura, calculado pela diferença entre $\bar{y}_f - \bar{y}_c$, em que \bar{y}_f é a média das corridas do planejamento e \bar{y}_c é a média das n_c corridas no ponto central. De acordo com Santos et al. (2017), se a diferença for pequena, os pontos centrais estarão no plano ou próximo do plano passando pelos pontos fatoriais, não havendo curvatura.

TABELA 5.7 – RESULTADOS DA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA OBTIDO NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2³ E DA EFICIÊNCIA DO CATALISADOR.

Exp.	T (°C)	CAT (%)	RM (O:A)	TAG (%)	DAG (%)	MAG (%)	AGL (%)	GLYA (%)	GLYH (%)	GLY (A+H) (%)	GLYC (%)	GLYT (%)	P (Bar)	TON	TOF (h ⁻¹)
H1	140	2	1:10	64,89	21,23	4,78	8,23	0,59	0,13	0,72	10,00	10,73	1,8	39,6	9,9
H2	190	2	1:10	45,42	26,66	10,23	15,93	0,26	0,25	0,51	10,18	10,69	1,8	72,6	18,2
H3	140	10	1:10	33,35	21,41	15,37	26,94	nd	0,25	0,25	10,48	10,73	1,2	24,5	6,1
H4	190	10	1:10	31,97	34,35	12,41	19,22	nd	0,37	0,37	10,47	10,84	1,8	17,6	4,4
H5	140	2	1:53	37,05	30,88	15,94	14,54	0,23	0,11	0,34	10,39	10,72	1,4	64,3	16,1
H6	190	2	1:53	12,14	23,83	13,09	45,85	2,23	0,36	2,59	8,07	10,66	6,8	204,0	51,0
H7	140	10	1:53	24,03	18,88	17,06	35,92	0,10	1,07	1,17	9,58	10,75	1,8	33,5	8,4
H8	190	10	1:53	17,19	18,95	20,18	39,34	0,56	0,52	1,08	9,68	10,77	7,0	36,2	9,0
H9	131,2	6	1:31,5	37,87	21,02	14,00	26,70	0,06	0,05	0,11	10,60	10,71	0,3	41,1	10,3
H10	198,8	6	1:31,5	11,59	22,74	15,66	47,70	1,66	0,37	2,03	8,58	10,61	9,9	73,2	18,3
H11	165	6	1:2,41	24,10	26,08	12,29	36,11	0,60	0,57	1,17	9,56	10,73	1,5	520,4	130,1
H12	165	6	1:60,6	1,46	17,87	18,10	59,24	2,59	0,43	3,02	7,63	10,65	4,2	48,0	12,0
H13	165	0,58	1:31,5	50,43	21,98	9,63	17,76	0,00	nd	nd	10,81	10,81	3,7	27,2	6,8
H14	165	11,41	1:31,5	19,43	19,55	17,37	42,13	0,89	0,41	1,30	9,40	10,70	3,8	64,5	16,1
H15^a	165	6	1:31,5	9,60	19,81	17,37	47,79	1,12	1,22	2,34	8,31	10,65	3,5	70,3	17,6
H16^a	165	6	1:31,5	9,80	19,44	17,13	48,32	1,18	1,35	2,53	8,22	10,75	3,6	71,5	17,9
H17^a	165	6	1:31,5	9,65	20,57	17,19	47,12	0,81	1,56	2,37	8,38	10,75	3,6	70,7	17,7
H18 ^b	140	-	1:10	93,03	4,61	1,78	0,53	0,03	0,02	0,05	10,69	10,74	1,2	-	-
H19 ^b	190	-	1:10	91,02	5,41	1,99	1,42	0,02	0,01	0,03	10,67	10,70	1,8	-	-
H20 ^b	140	-	1:53	90,43	5,91	2,33	1,20	0,01	nd	0,01	10,70	10,71	1,4	-	-
H21 ^b	190	-	1:53	83,63	9,24	4,20	2,61	nd	0,01	0,01	10,73	10,74	8,5	-	-
H22 ^b	165	-	1:31,5	92,19	4,61	1,98	1,11	0,05	0,01	0,06	10,67	10,73	3,8	-	-
H23 ^b	165	-	1:31,5	92,43	4,30	2,00	1,12	0,03	0,01	0,04	10,66	10,70	3,8	-	-
H24 ^b	165	-	1:31,5	91,43	5,10	2,17	1,16	0,02	0,01	0,03	10,68	10,71	3,8	-	-

FONTE: o autor.

LEGENDA: ^a Ponto central do planejamento experimental. ^b Planejamento experimental sem o uso de catalisadores. nd – não detectado. GLYA – glicerol livre na água. GLYH – glicerol livre no hidrolisado. GLY – glicerol livre total (soma do GLYA+GLYH). GLYC – glicerol combinado. GLYT – glicerol total.

Por outro lado, se a diferença $\bar{y}_f - \bar{y}_c$ for grande, então a curvatura estará presente. A média dos pontos do planejamento 2^3 para a hidrólise do óleo de palma foi de $\bar{y}_f = 25,75$ e a média nos pontos centrais $\bar{y}_c = 47,75$. A diferença ($\bar{y}_f - \bar{y}_c = 25,75 - 47,75 = -22,00$) por ser grande, evidencia a curvatura na resposta da região de exploração. Desta forma, foi necessário estender os experimentos para um PF 2^3 com projeção estrela, que naturalmente exigiu um número maior de experimentos, denominados H9, H10, H11, H12, H13 e H14, cujos resultados se encontram na TABELA 5.7.

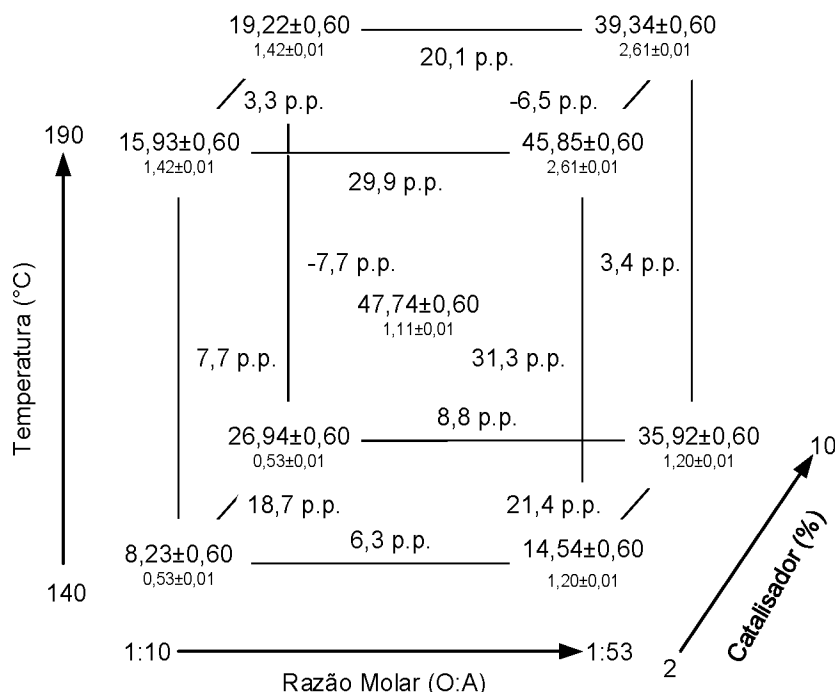
Os experimentos em destaque na TABELA 5.7, foram os que apresentaram as maiores conversões em AGL, em especial o experimento H12 com $59,24 \pm 0,60\%$ (m/m). Nota-se que todas as variáveis influenciaram na hidrólise, seja com efeito positivo ou negativo.

Os experimentos H18-24 foram realizados na ausência do catalisador estearato de zinco, nas quais o maior teor obtido em AGL foi no experimento H21 com $2,61 \pm 0,01\%$ (m/m). Assim, se pôde avaliar a influência EZCom como catalisador em todas as reações em que esteve presente, atuando na redução da energia de ativação associada à formação dos AGL, aumentando a velocidade de reação e, conseqüentemente, favorecendo o rendimento em AGL. Os experimentos H15, H16 e H17 correspondem à triplicata no ponto central e os resultados obtidos a partir destes experimentos possibilitaram o cálculo do desvio padrão relativo de todo o sistema. A triplicata realizada no ponto central indica a repetibilidade e a boa confiabilidade dos resultados obtidos, já que estas apresentaram um desvio padrão de apenas 0,60 % em relação ao conteúdo de AGL.

Na FIGURA 5.5 são apresentadas as conversões relativas à hidrólise do OPR, na qual é possível constatar que, em baixas $RM_{\text{óleo:água}}$ (1:10) e concentração de catalisador (Cat) (2%), o aumento da temperatura de 140 para 190 °C exerceu um efeito positivo sobre a hidrólise de 7,7 pontos percentuais (p.p). O efeito positivo do aumento da temperatura também é evidenciado na alta $RM_{\text{óleo:água}}$ (1:53) e baixa Cat (2%), com ganho de 31,3 p.p., o que está de acordo com o efeito positivo de primeira ordem para temperatura ($10,7 \pm 0,4\%$). O mesmo não foi verdadeiro para em maiores percentuais de Cat (10%), em que o aumento na temperatura de 140 para 190 °C, na baixa $RM_{\text{óleo:água}}$ (1:10), exerceu um efeito negativo sobre a taxa de conversão de 7,7 p.p. e um discreto efeito positivo de 3,4 p.p. quando a $RM_{\text{óleo:água}}$ passou para 1:53. O efeito negativo sobre a conversão, é provavelmente devido ao

sistema ter atingido o equilíbrio, ou seja, o limite de máxima conversão para AGL para aquela condição. Foi também constatada a ocorrência de um efeito de segunda ordem negativo, de $-18,4 \pm 0,5\%$, sugerindo que o aumento simultâneo destas variáveis não resulta em um aumento proporcional aos efeitos de primeira ordem considerados isoladamente.

FIGURA 5.5 – DIAGRAMA DAS CONVERÇÕES EM AGL OBTIDOS DO PF 2³ VIA HIDRÓLISE DO OPR.



FONTE: o autor.

LEGENDA: p.p – pontos percentuais. O:A – razão molar óleo:água. Os valores obtidos para extensão planejamento em estrela foram retirados para melhor visualização. Os valores menores mostrados abaixo de cada valor são os AGL obtidos sem a presença de catalisador.

Do mesmo modo, em baixas temperatura (140 °C) e teor de Cat (2%), o aumento da $RM_{\text{óleo:água}}$ de 1:10 para 1:53 exerceu um efeito positivo sobre a hidrólise de 6,3 p.p. Efeito semelhante ocorreu com o aumento na concentração do Cat para 10% e a manutenção da temperatura a 140 °C, onde a variação da $RM_{\text{óleo:água}}$ de 1:10 para 1:53 proporcionou um efeito positivo de 8,8 p.p. sobre a hidrólise do OPR. Além disso, um aumento significativo na conversão em AGL ocorre quando se aumenta a $RM_{\text{óleo:água}}$ de 1:10 para 1:53 a 190 °C de 29,9 e 20,1 p.p. nas Cat de 2 e 10%, respectivamente. Esse aumento significativo está de acordo com o efeito positivo de primeira ordem para razão molar de $17,2 \pm 0,4\%$. Ao

passo que, o menor desempenho a temperatura de 140 °C pode estar associado ao efeito de segunda ordem negativo, de $5,4 \pm 0,5\%$, conforme FIGURA 5.5.

Já a variação na concentração de catalisador de 2 para 10% (m/m) exerceram efeito positivo sobre a conversão de 18,7 p.p. para baixas temperatura (140 °C) e $RM_{\text{óleo:água}}$ (1:10) e efeito positivo de 21,4 p.p. sobre a conversão de OPR a baixa temperatura (140 °C) e alta $RM_{\text{óleo:água}}$ (1:53), o que está de acordo com o efeito positivo de primeira ordem para Cat ($11,3 \pm 0,4\%$). Uma queda significativa foi observada para alta temperatura (190°C) e baixa $RM_{\text{óleo:água}}$ (1:10) com a variação na concentração de catalisador de 2 para 10%, mas mesmo assim, houve um efeito positiva de 3,3 p.p. na conversão. O mesmo não foi verdadeiro e altas temperatura (190 °C) e $RM_{\text{óleo:água}}$ (1:53), na qual o aumento da Cat exerceu um efeito negativo, de 6,5 p.p, sobre a taxa de conversão, reforçando a hipótese de que o sistema atingiu o limite máximo de hidrólise para estas condições. A queda no efeito bem como o efeito negativo está associada a ocorrência de um efeito de segunda ordem negativo para Cat, de $-24,8 \pm 0,5\%$, sugerindo que o aumento simultâneo destas variáveis não resulta em um aumento proporcional aos efeitos de primeira ordem considerados isoladamente.

Essas observações também podem ser confirmadas por análise ao gráfico de Pareto conforme apresentado na FIGURA 5.6. O gráfico de Pareto mostra a influência das variáveis principais e das combinações entre estas, sejam elas de resultantes de efeitos de primeira (L) ou segunda ordem (Q), positivos ou negativos. Conforme observado na FIGURA 5.6, todas as variáveis bem como as interações entre elas influenciaram a hidrólise do OPR, com exceção a interação binária entre RM e Cat (2x3L), que não apresentou efeito significativo (valor de $p > 0,05$).

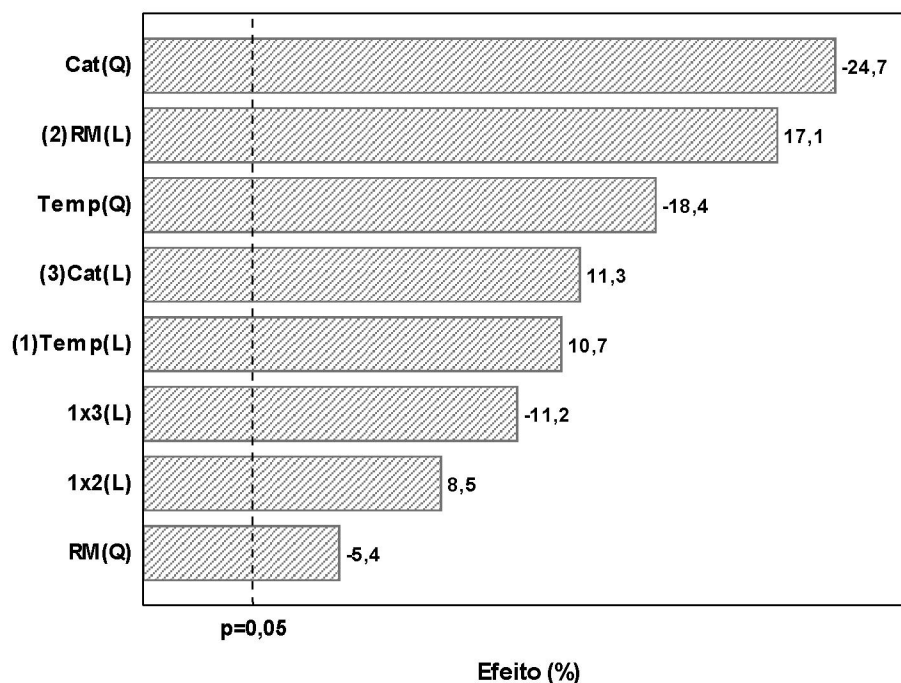
Adequando-se as respostas do PF (TABELA 5.7) ao modelo quadrático, foi obtida a seguinte equação, referente a hidrólise do OPR (Equação 5.1),

$$\begin{aligned} \text{AGL (\%)} = & -454,068 + 5.163.T - 0,015.T^2 - 0,543.RM \\ & - 0,006.RM^2 + 19,967.CAT - 0,774.CAT^2 \\ & + 0,008.T.RM - 0,056.T.CAT \end{aligned} \quad (5.1)$$

sendo AGL o conteúdo de ácidos graxos livres, T a temperatura, RM a razão molar (óleo:água) e CAT a quantidade de catalisador em relação à quantidade de material graxo empregado na reação.

A significância estatística do modelo proposto foi determinada por análise de variância (ANOVA) (TABELA 5.8). O alto valor de F para a regressão (90,346) e o baixo valor para falta de ajuste (17,808) em relação ao F_{tab} demonstra que existe tendência ao modelo proposto, fato mais uma vez confirmados pelos altos valores de R^2 (96%) e da máxima variância explicada (%Var), 91%.

FIGURA 5.6 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS PARA CONVERÇÕES EM AGL OBTIDOS DO PF 2³ VIA HIDRÓLISE DO OPR.



FONTE: o autor.

LEGENDA: Cat – Catalisador. RM – Razão molar óleo:água. Tempo – Temperatura. Q – Efeito quadrático. L – Efeito linear.

TABELA 5.8 – ANOVA OBTIDA UTILIZANDO COMO RESPOSTA O CONTEÚDO DE AGL APÓS A HIDRÓLISE DO OPR.

Fonte	SQ	GL	QM	F	F_{tab}
Regressão	3555,0	8	444,4	90,4	3,44
Resíduos	39,4	8	4,9		
Falta de Ajuste	38,6	6	6,4	17,8	19,33
Erro Puro	0,72	2	0,4		
Total	3594,4	16			

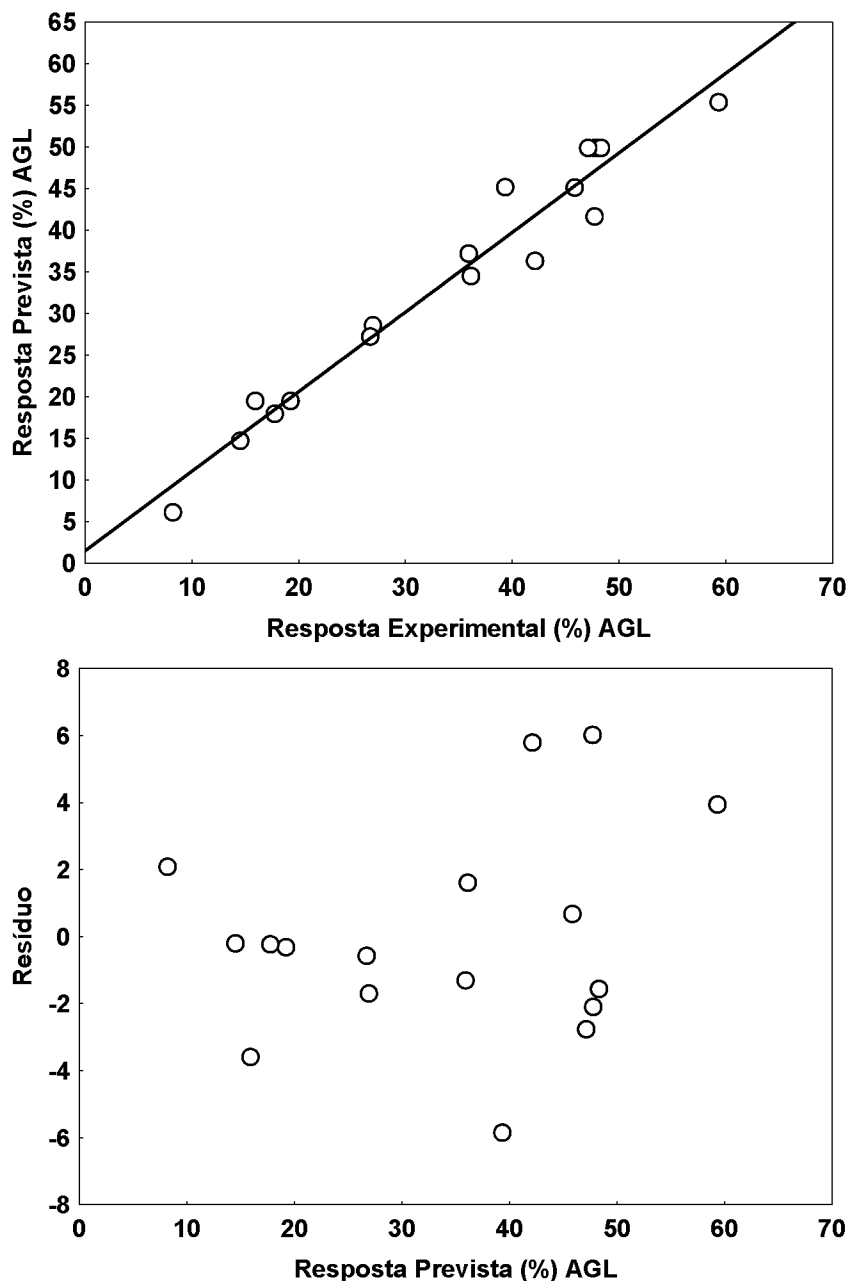
FONTE: o autor.

LEGENDA: SQ – Soma dos quadrados. GL – Graus de liberdade. QM – Quadrados médios. $R^2 = 0,9557$ e %Var = 0,9113.

A qualidade do ajuste do modelo, também foi verificada por meio da resposta prevista versus a resposta experimental (FIGURA 5.7 – gráfico superior) em que é possível verificar uma boa concordância entre as respostas experimentais e as previstas pelo modelo, confirmando assim o ajuste do modelo proposto. Outro

parâmetro observado foi o gráfico de resíduos dos valores preditos (FIGURA 5.7 – gráfico inferior), uma vez que, se os resíduos se apresentam de forma aleatória, ou seja, homocedásticos, as hipóteses dos resíduos são satisfatórias, podendo-se concluir que os resíduos do modelo ajustado seguem uma distribuição normal sem tendência.

FIGURA 5.7 – GRÁFICO DE RESPOSTAS PREVISTAS VERSUS RESPOSTA EXPERIMENTAL E GRÁFICO DE RESÍDUOS PARA A HIDRÓLISE DO OPR.



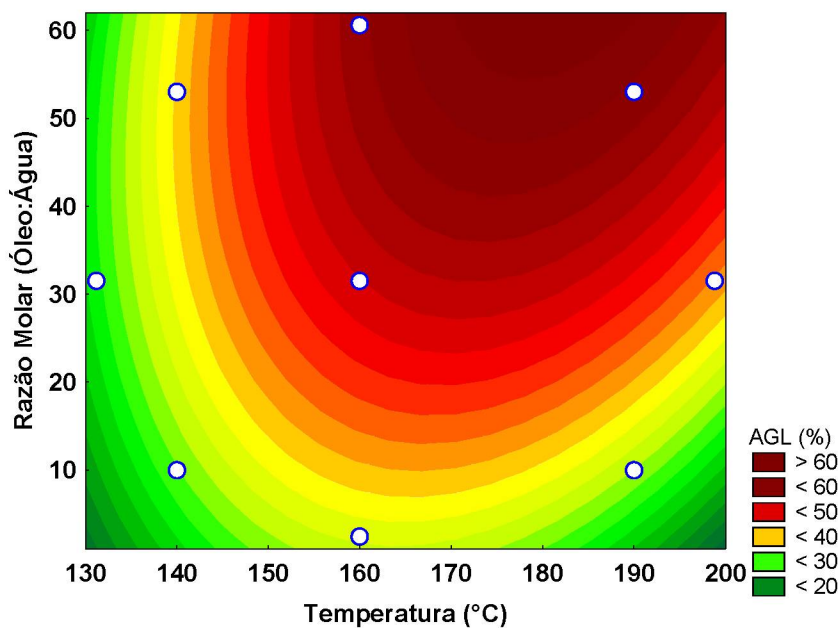
FONTE: o autor.

LEGENDA: AGL – Ácidos graxos livres.

Os gráficos de superfície de respostas obtidos entre duas variáveis, mantendo a terceira variável fixa no ponto central do planejamento (temperatura de

165 °C, razão molar óleo:água 1:31,5 e 6% de catalisador em relação a massa de óleo), estão representados nas FIGURAS 5.8 a 5.10.

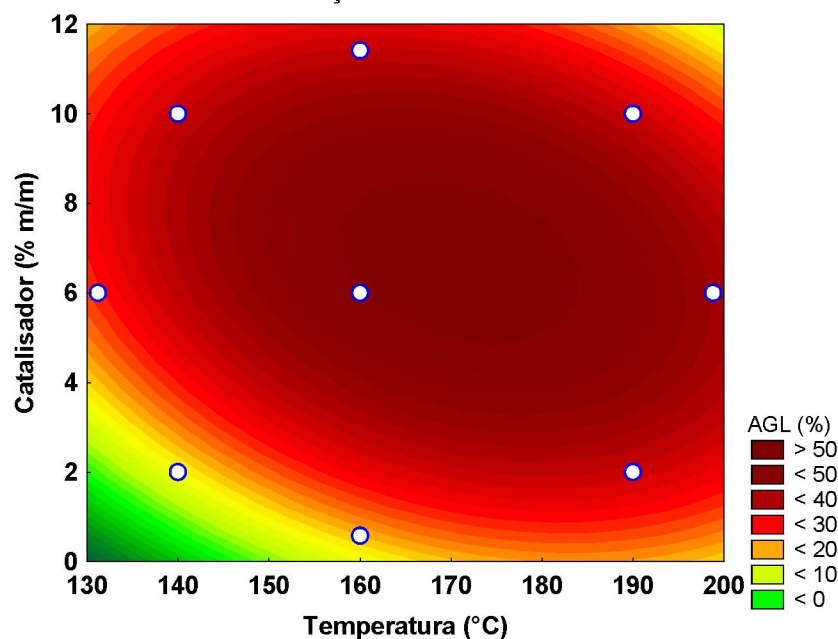
FIGURA 5.8 – GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE TEMPERATURA VS RAZÃO MOLAR (CATALISADOR FIXO EM 6%) OBTIDOS PARA AGL EM RELAÇÃO ÀS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PF.



FONTE: o autor.

LEGENDA: ◯ pontos experimentais.

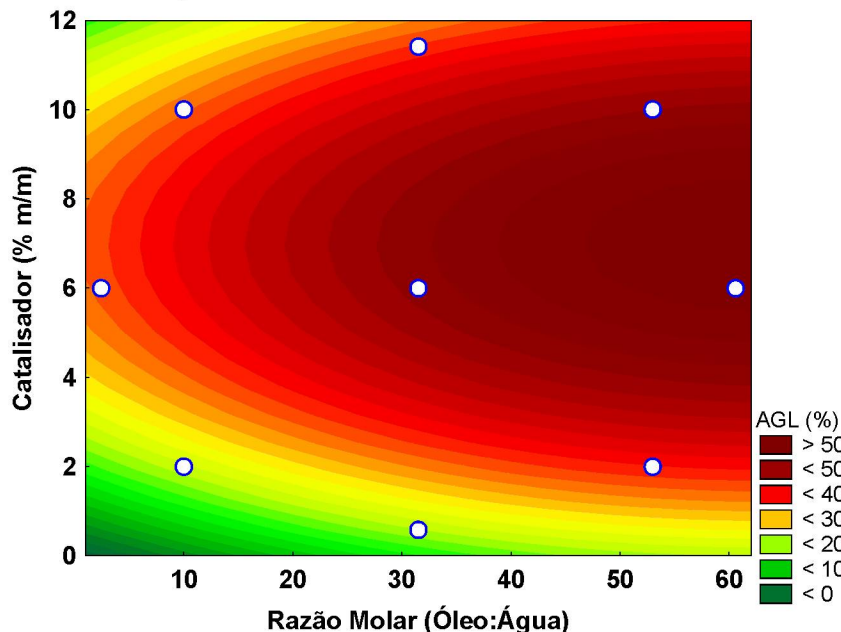
FIGURA 5.9 – GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE TEMPERATURA VS CATALISADOR (RAZÃO MOLAR ÓLEO:ÁGUA FIXA EM 1:31,5) OBTIDOS PARA AGL EM RELAÇÃO ÀS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PF.



FONTE: o autor.

LEGENDA: ◯ pontos experimentais.

FIGURA 5.10 – GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE CATALISADOR VS RAZÃO MOLAR ÓLEO:ÁGUA (TEMPERATURA FIXA DE 165°C) OBTIDOS PARA AGL EM RELAÇÃO ÀS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PF.



FONTE: o autor.

LEGENDA: ○ pontos experimentais.

Ao fixar o percentual de catalisador em 6%, as curvas em nível indicam que, em temperaturas de reação acima de 165°C e $RM_{\text{óleo:água}}$ superiores a 1:40, melhores teores em FFA serão obtidos (FIGURA 5.8). Assim, o aumento da temperatura proporciona uma maior solubilidade dos reagentes em virtude da diminuição da constante dielétrica do componente polar na mistura, aumentando, conseqüentemente, a velocidade de reação. Do mesmo modo, o aumento da $RM_{\text{óleo:água}}$ favorece o equilíbrio para a formação dos produtos. De forma análoga, o gráfico de contorno de temperatura versus catalisador (FIGURA 5.9) mostra que rendimentos otimizados podem ser obtidos com o emprego de temperaturas acima de 165°C e uma faixa de 5 a 9% (m/m) de catalisador. A interação entre a $RM_{\text{óleo:água}}$ e catalisador (FIGURA 5.10) indica que bons rendimentos em $RM_{\text{óleo:água}}$ acima de 1:40 e numa faixa de 5 a 9% (m/m) de catalisador. A presença do catalisador, como já mencionado, acelera a reação e, conseqüentemente, aumenta o rendimento.

A hidrólise do OPR produz, além de AGL, uma mistura de MAG, DAG, TAG e GLY e os resultados obtidos no planejamento fatorial para essa mistura encontram-se na TABELA 5.7. De acordo com Moquin e Temelli (2008), a hidrólise ocorre de maneira gradual, em que o TAG é inicialmente hidrolisado em DAG e depois a MAG e, finalmente, em glicerol. Cada uma dessas etapas é reversível. Portanto, no equilíbrio, alguns TAG, DAG e MAG estarão presentes nos AGL.

Contudo, o equilíbrio ainda ocorre mesmo com as propriedades surfactantes mostrados pelo DAG e pelo MAG, propriedades que favorecem a miscibilidade da água no óleo e, desta maneira, promovem o maior contato entre as fases. O equilíbrio é decorrente da miscibilidade do GLY na fase oleosa proporcionada pelo caráter surfactante do DAG, MAG e AGL análogo ao que acontece com a água.

Os DAG e os MAG, por apresentarem essas características surfactantes, são empregados nas indústrias farmacêutica, de alimentos e de cosméticos, à medida que, são substâncias que reduzem a tensão superficial na interface de duas fases normalmente imiscíveis, permitindo que elas se misturem e formem uma emulsão. Além disso, óleos ricos em DAG vêm substituindo os ricos em TAG por serem semelhantes quanto à digestibilidade e ao valor energético. Outrossim, o DAG consegue reduzir o nível de lipídios pós-prandial, além de auxiliar na redução de peso e evitar o acúmulo de gordura abdominal (CABRAL et al., 2014). Os teores máximos de DAG e MAG encontrados neste trabalho foram de $34,35 \pm 0,58\%$ (m/m) e $20,18 \pm 0,13\%$ (m/m), respectivamente. Os teores de DAG e MAG aqui determinados, para efeito de comparação, foram superiores aos encontrados nos trabalhos de Cabral et al. (2014) e Soares et al. (2018), que utilizaram a enzima Lipozyme RM IM (DAG menores que 30% e MAG menores que 10%) em reações de hidrólise.

A separação do DAG e MAG do meio pode ser realizada por destilação e/ou extração líquido-líquido. A destilação ocorre, de acordo com Soares et al. (2018), por diferença de volatilidade dos constituintes e se apresenta como uma alternativa para a purificação do TAG, DAG, MAG e FFA com a vantagem de dispensar a introdução de outros componentes, como, por exemplo, solventes para efetivar a operação. No entanto, o processo envolve calores latentes de vaporização e condensação dos componentes o que demanda grandes quantidades de energia tornando-o uma operação inviável economicamente. Além disso, os efeitos térmicos podem comprometer a qualidade do produto final e gerar subprodutos não desejados. Já a extração líquido-líquido ou extração por solvente é baseada na separação de fases de um sistema, em que um solvente é adicionado a uma mistura de substâncias líquidas (solvente + soluto) com a finalidade de extrair o composto desejado. Segundo Cabral et al. (2014), a extração ocorre baseada na diferença de solubilidade existente do soluto em relação ao solvente e em relação

ao diluente, assim, dois líquidos imiscíveis devem ser intimamente misturados e depois separados onde o soluto possa se distribuir.

A quantificação do glicerol livre (GLY) foi realizada tanto na água resultante do processo quanto no óleo hidrolisado, conforme metodologia descrita no item 4.6.10, e os resultados obtidos encontram-se na TABELA 5.7. Na hidrólise, o glicerol produzido apresenta alta pureza e, portanto, maior valor agregado, diferente do produzido na indústria do biodiesel (transesterificação homogênea básica) que necessita de outro processo de purificação, acrescentando valores ao coproduto. O glicerol combinado (GLYC) e o total (GLYT) foram obtidos pelas Equações 4.19 e 4.20. Os valores obtidos para o glicerol total (GLY+CLYC) no planejamento fatorial (TABELA 5.7) estão em acordo com o valor calculado para 100% de conversão do OPR, ou seja, $10,71 \pm 0,21\%$ (m/m).

O conteúdo de AGL foi determinado conforme metodologia descrita no item 3.6.1 e os resultados obtidos encontram-se descritos na TABELA 5.7. Os melhores rendimentos encontram-se numa faixa de 45 a 60% (m/m) (experimentos H6, H10, H12, H14-17). O melhor resultado obtido foi de 59,24% (m/m) para o experimento H12. Este resultado é inferior aos obtidos em condições subcríticas e sem auxílio de catalisadores por Pinto e Lanças (2006), Moquin e Temelli (2008), Micic et al. (2015) e Santos et al. (2017), e que relataram conversões de TAG para AGL acima de 90% em temperaturas entre 200 °C a 250 °C, após 120 min, a $RM_{\text{óleo:água}}$ numa faixa de 1:20 a 1:100 e pressão de 40 bar. Porém os resultados foram superiores aos resultados obtidos por Bressani et al. (2014), que obtiveram 40% em AGL empregando enzima extraída da semente de mamona a uma $RM_{\text{óleo:água}}$ de 1:47 a 37,5°C por 30 min.

A explicação para o menor rendimento obtido neste trabalho é atribuída ao uso de temperaturas abaixo de 200 °C e pressões autógenas, isto é, resultante apenas da pressão de vapor dos reagentes na temperatura de reação. Com o aumento da temperatura, como observado nos experimentos H5 e H6, o aumento da pressão também ocorre e, conseqüentemente, eleva o conteúdo de AGL. O aumento da temperatura, como já mencionado anteriormente, proporciona uma maior solubilidade dos reagentes em virtude da diminuição da constante dielétrica do componente polar na mistura e, portanto, aumenta o contato entre as moléculas e, conseqüentemente, a velocidade da hidrólise.

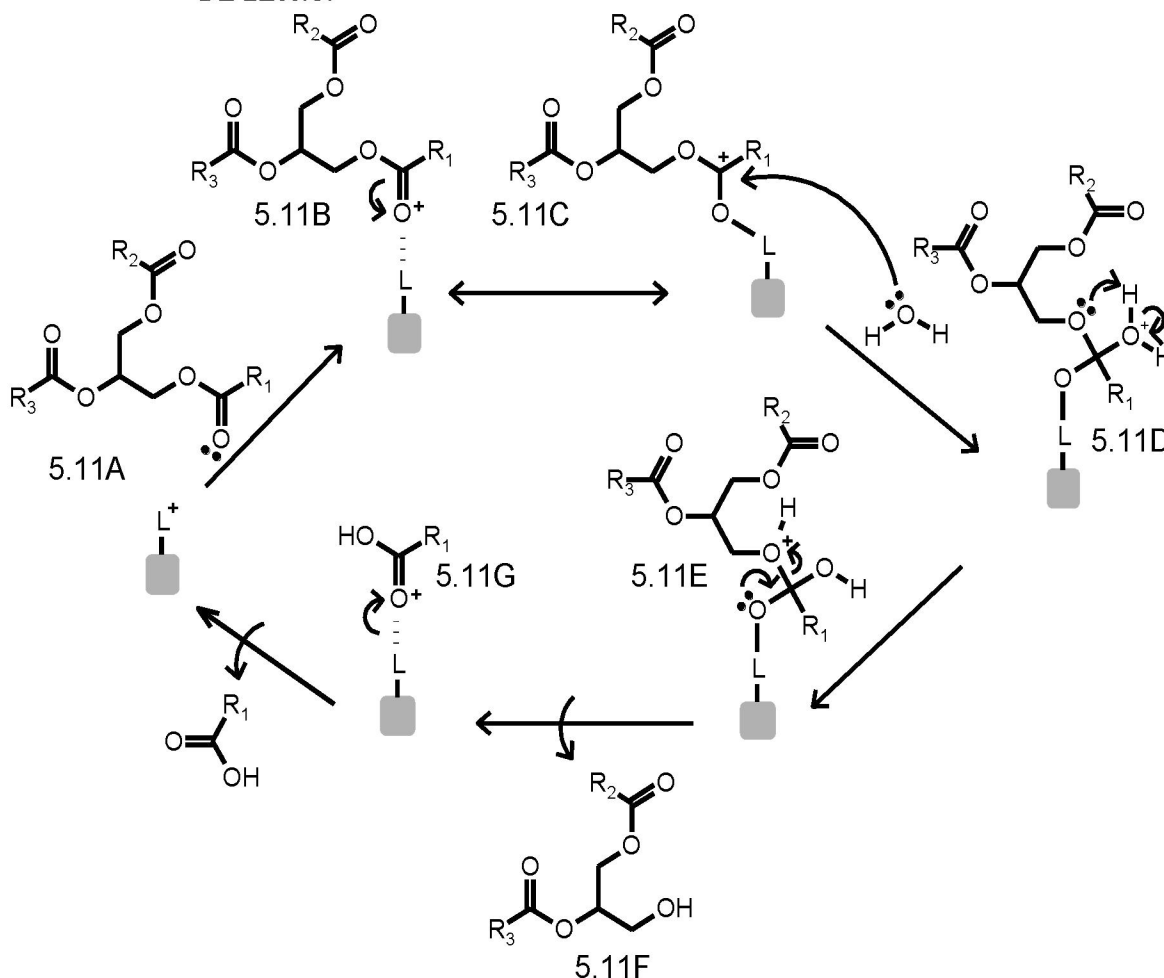
A influência do catalisador EZCom pode ser averiguada comparando os resultados dos experimentos H18-24 (TABELA 5.7) com os experimentos H1-17. O catalisador proporcionou um aumento significativo no rendimento do produto em todos os casos. De acordo com Ramos *et al.* (2015), a atividade catalítica do estearato de zinco é maximizada quando a conformação das cadeias que o compõe é perdida em temperaturas acima dos 135 °C e leva ao rompimento de algumas ligações Zn–O, passando de ponte bidentada para monodentada, maximizando a exposição do sítio catalítico, que favorece a reação. Uma proposta de mecanismo de hidrólise catalisada por ácidos de Lewis é apresentada na FIGURA 5.11. Acredita-se que este mecanismo tenha relação com o mecanismo de hidrólise catalisada por carboxilatos de zinco.

O mecanismo sugerido mostra que uma molécula de acilglicerídeo (TAG, DAG ou MAG) (FIGURA 5.11A) é adsorvida na superfície do catalisador (FIGURA 5.11B), por meio de uma interação ácido-base entre o oxigênio carbonílico e o cátion metálico. Essa interação aumenta a eletrofilicidade do carbono carbonílico (FIGURA 5.11C), favorecendo o ataque do oxigênio nucleofílico da água. Em seguida, forma-se um intermediário tetraédrico (FIGURA 5.11D) e, após a etapa de prototropismo (FIGURA 5.11E), há eliminação de uma molécula de acilglicerídeo (DAG ou MAG) e/ou glicerol (FIGURA 5.11F). Posteriormente, sofre a dessorção da molécula de AGL da superfície do catalisador (FIGURA 5.11G) tornando o catalisador disponível para participar de um novo ciclo (CORDEIRO *et al.*, 2011; REINOSO *et al.*, 2013).

A atividade catalítica foi determinada pelos cálculos de *Turnover* (*TON* e *TOF*). Altos valores de *TON* foram obtidos (TABELA 5.7) e tal comportamento demonstra a boa capacidade de regeneração do EZCom, sem evidências de alterações estruturais após o primeiro estágio de reestruturação. Quando se aumenta a temperatura do sistema, os valores de *TON* aumentam, ampliando a capacidade das moléculas de catalisador de converterem mais moléculas de TAG em AGL. Ao manter a temperatura constante e aumentar a porcentagem de catalisador no sistema, os valores de *TON* decaem. Esta queda é proporcionada por haver mais sítios catalíticos disponíveis e os reagentes podem interagir menos vezes com um mesmo sítio, reduzindo o valor de *TON*. Ao aumentar a razão molar entre os reagentes, mantendo os demais parâmetros reacionais constantes, observa-se uma ligeira influência positiva da razão molar óleo:água nos valores de

TON, mas não tão significativa em relação ao aumento da temperatura. A mesma relação vale para *TOF*. Os cálculos de *TOF* indicam a regeneração do sítio catalítico por unidade de tempo.

FIGURA 5.11 – MECANISMO DE HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA CATALISADA POR ÁCIDOS DE LEWIS.



FONTE: adaptado de Cordeiro *et al.* (2010).
 LEGENDA: L⁺: sítio ácido de Lewis.

Ao se comparar os resultados obtidos neste trabalho com os obtidos por Ramos *et al.* (2015) no que diz respeito ao *TON* e *TOF* dos carboxilatos de zinco nas mesmas condições de temperatura (140 °C), razão molar (1:10) e percentual de catalisador (2%) verificou-se que os valores encontrados para *TON* são próximos, ou seja, de 41,5 (RAMOS *et al.*, 2015 – reação de transesterificação metílica) e 39,6 (este trabalho – hidrólise) e os valores encontrados pra *TOF* foram de 20,7 (RAMOS *et al.*, 2015 – reação de transesterificação metílica por 2 h) e 9,9 (este trabalho – hidrólise por 4 h). Nota-se que os valores de *TON* são próximos, mesmo em diferentes processos (transesterificação e hidrólise) mostram atividades

catalíticas semelhantes. Já a diferença encontrada para os valores de *TOF* são atribuídas aos diferentes tempos reacionais (120 min transesterificação e 240 min hidrólise).

De posse desses resultados e com a intenção de melhorar o desempenho na hidrólise do OPR foi realizada a cinética das reações a partir do ponto central que apresentaram os melhores teores em AGL. A condição ótima de reação determinada pelo modelo foi a temperatura de 190°C, razão molar óleo:água 1:63 e teor de catalisador de 6%.

5.7. ÍNDICE DE PERÓXIDO DO ÓLEO HIDROLISADO

Com o intuito de avaliar a estabilidade do óleo frente as elevadas temperaturas empregadas na hidrólise do OPR, foram realizadas análises para averiguar a presença de peróxidos antes e após a reação. Os resultados são apresentados na TABELA 5.9.

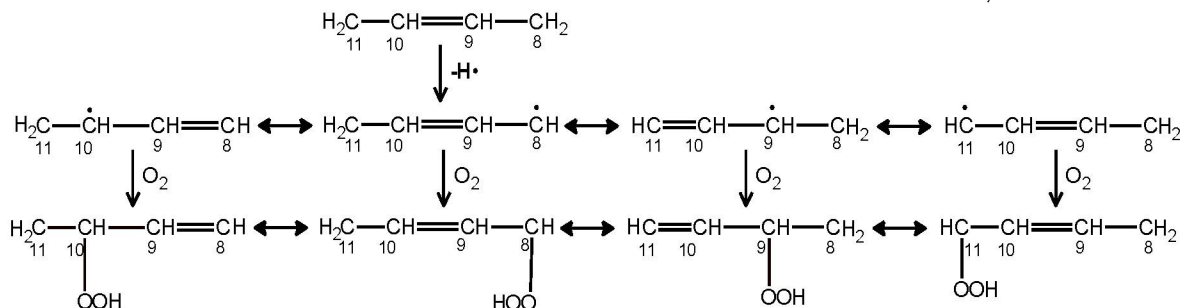
TABELA 5.9 – ÍNDICE DE PERÓXIDO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO.

Condições Exp.	T (°C)	RM (óleo:água)	Cat (%)	Índice de Peróxido (meq kg ⁻¹)		
				0 (min)	240 (min)	480 (min)
OPR	-	-	-	1,4±0,1	-	-
CH1	140	1:31,5	6	6,4±0,4	7,1±0,3	8,1±0,5
CH2	165	1:31,5	6	7,5±0,5	8,1±0,2	8,9±0,3
CH3	190	1:31,5	6	8,8±0,5	13,1±0,5	16,2±0,4
CH4	140	1:10	10	6,2±0,4	6,8±0,4	7,6±0,3
CH5	190	1:63	6	8,9±0,5	13,3±0,5	17,5±0,4
CH6	220	1:63	6	9,9±0,6	13,6±0,6	18,4±0,4
CH7	250	1:191	6	10,4±0,6	14,3±0,6	20,5±0,4
CH8	140	1:31,5	-	5,9±0,3	6,6±0,4	7,3±0,4
CH9	190	1:31,5	-	7,6±0,3	12,3±0,5	15,6±0,5

FONTE: o autor

LEGENDA: T: temperatura. RM: razão molar. Cat: catalisador.

Nota-se um aumento no índice de peróxido (IP) com o tempo de exposição do OPR em todas temperaturas avaliadas, igualmente, com o aumento desta. Isso ocorre em óleos que apresentam ácidos graxos insaturados, como o óleo de palma (aproximadamente 45%). Estes em contato com o ar e com o aumento da temperatura, são susceptíveis a reações de polimerização e oxidação, que formam compostos por vezes indesejáveis, como os hidroperóxidos (FIGURA 5.12). Os hidroperóxidos são instáveis e se decompõem facilmente em produtos secundários como aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos (POULLI et al., 2009).

FIGURA 5.12 – HIDROPERÓXIDOS FORMADOS A PARTIR DO ÁCIDO OLEICO, AMBOS *E* E *Z*.

FONTE: adaptado de Hamilton et al. (1997)

O óleo de palma empregado nas hidrólises é constituído por aproximadamente 43,9% de ácido oleico (C18:1) que, em contato com o oxigênio (ar) existente no meio de reação, e com auxílio da temperatura sofre rancificação oxidativa (autoxidação). O processo inicia-se com a remoção de um dos hidrogênios alílicos proporcionado pelas condições de processamento (aquecimento) e presença de metais (Fe, Cu), conforme demonstrado anteriormente na FIGURA 2.2. Subsequentemente, há a formação de um radical estabilizado por ressonância, conforme apresentado na FIGURA 5.12. Na etapa de propagação os radicais são rapidamente convertidos a peróxi-radicais e estes são convertidos a hidroperóxidos, que são compostos instáveis, que se quebram e originam moléculas voláteis de cadeia curta, como álcoois, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos, entre outros. Isto resulta em alterações na cor e formação de sabores e odores desagradáveis. O limite de IP aceito pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é de 10,0 meq kg⁻¹, portanto, mesmo tendo sofrido alterações a maioria dos produtos obtidos estão dentro do teor normativo.

5.8. ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA

As cinéticas foram realizadas a partir do ponto central, onde os melhores rendimentos em AGL foram obtidos no PF 2³ (TABELA 5.7). A partir deste ponto, cinéticas com variações na temperatura, razão molar e concentração de catalisador foram realizadas. Além disso, foi monitorado a transferência de calor entre o vaso do reator e o fluido desde o início ao fim da reação (curva de aquecimento). As curvas de aquecimento são apresentadas no Apêndice 1 (FIGURA A1-1 – Pág. 177).

As FIGURAS A1-2 a 8 (Apêndice 1 – Pág. 177) mostram as cinéticas de hidrólise do OPR catalisadas por EZCom nas condições descritas na TABELA 4.1.

A medida que a temperatura aumenta o teor de AGL também aumenta e, como consequência, o tempo de reação é reduzido (ápice de conversão), ou seja, a 140 °C o ápice em AGL foi de 50%, após 480 min e o mesmo é alcançado após 15 min quando a temperatura é de 250°C. Nas cinéticas realizadas o teor máximo alcançado em AGL foi de 71% a 190 °C, razão molar óleo:água 1:63 e 6% de catalisador após 120 min (Apêndice 1 FIGURA A1-6 – Pág. 179). Esses resultados encontram-se previstos nos gráficos de superfície de respostas apresentados anteriormente (FIGURAS 5.8 a 5.10).

Em temperaturas acima de 190 °C, após atingir o ápice em AGL, verificou-se uma queda no teor do mesmo com o decorrer da reação. Isso acontece devido à esterificação que ocorre no meio de reação pela presença, em excesso, de GLY e AGL (produtos da hidrólise), confirmada pelo aumento nos teores de MAG, DAG e TAG. Segundo Macierzanka e Szelag (2004), a esterificação de AGL com GLY ocorre em temperaturas acima de 160 °C na presença de carboxilatos de zinco a uma RM GLY:AGL de 1:1, com rendimento de 50% em MAG e 30% em DAG após 180 min.

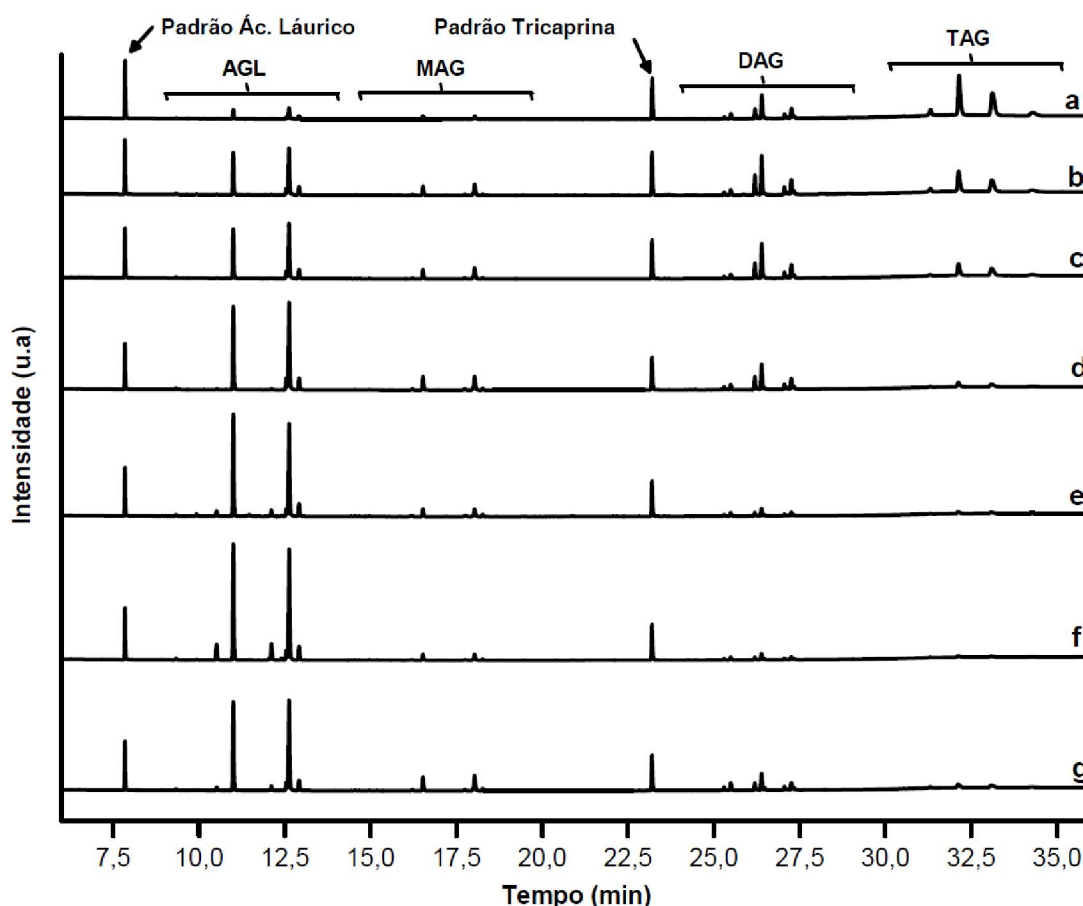
O consumo de TAG na hidrólise aumenta com a ampliação da temperatura de 140 °C para 190 °C e atinge o mínimo de 2% após 240 min a 190 °C, a RM_{óleo:água} 1:31,5 e 6% de catalisador. Além disso, a velocidade de consumo de TAG também é acelerada com o aumento da RM_{óleo:água} de 1:31,5 para 1:63 e alcança os mínimos 2% após 120 min. Logo após, ocorre o aumento no teor de TAG proporcionado pela reação de esterificação e natural redução no teor de AGL. Em temperaturas superiores a 190 °C o equilíbrio no consumo de TAG é atingido após 30 min e se estabiliza numa faixa de 8 a 12%. Nota-se que o aumento da temperatura, além de favorecer a hidrólise, também favorece o processo reversível e conduz ao estado de equilíbrio.

O aumento no teor de DAG é proporcionado pela hidrólise dos TAG como demonstrado nas Equações 4.24, 4.27 e 4.34 e atinge o ápice (30%) após 120 min a 140°C e após 60 min em temperaturas superiores. Logo depois, conforme as Equações 4.25, 4.28 e 4.35, a hidrólise de DAG ocorre, reduzindo os teores a uma faixa de 10 a 20%, em que o equilíbrio é alcançado. Um discreto aumento no teor de MAG é observado e alcança o máximo de 25% após 120 min a 165 °C. Assim, por possuírem propriedades semelhantes aos AGL, os MAG são mais solúveis na água e são consumidos mais rapidamente, quando comparados ao DAG e TAG. O

equilíbrio também é alcançado com o decorrer da hidrólise em todas as temperaturas e se mantem numa faixa de 12 a 20%. Esse comportamento pode ser observado nos cromatogramas obtidos para uma das cinéticas realizada neste trabalho (FIGURA 5.13).

O aumento nos teores de MAG, DAG e TAG podem ser observados entre os cromatogramas apresentados na FIGURA 5.13f e 5.13g, bem como a queda no teor de AGL. O GLY, coproduto da hidrólise, apresenta o mesmo comportamento dos AGL, em menor quantidade e reduz à medida que a esterificação acontece (processo reversível). O teor máximo obtido nas cinéticas em relação ao GLY foi de 7%.

FIGURA 5.13 – CROMATOGRAMAS REFERENTES A CINÉTICA DE HIDRÓLISE NAS CONDIÇÕES DE 190 °C, RM ÓLEO:ÁGUA – 1:31,5 E 6% DE CATALISADOR.



FONTE: o autor.

LEGENDA: Em (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min, (f) 240 min e (g) 480 min.

Com a finalidade de comparar o efeito do catalisador na hidrólise do OPR, cinéticas foram realizadas nas mesmas condições encontradas na TABELA 5.7 sem a presença do EZCom e os resultados obtidos são expostos nas FIGURAS A1-9 a 14 (Apêndice 1 – Pág. 181). Os baixos teores em AGL são atribuídos aos longos períodos de indução, proporcionados pela baixa solubilidade da água nos

TAG. Segundo Moquin e Temelli (2008), o período de indução termina quando o teor de AGL ultrapassa 10 a 20%. Assim, como os AGL apresentam caráter surfactante, estes atuam como um catalisador ácido (autocatalítico) aumentando a miscibilidade da água na fase oleosa e, conseqüentemente, elevam a velocidade da reação. Além disso, outro fator que afeta a velocidade de reação é a elevada energia de ativação, necessária para a hidrólise do óleo de palma, bem como a baixa nucleofilicidade e eletrofilicidade apresentada pelos reagentes (água e óleo).

O aumento da temperatura leva a uma maior solubilidade da água na fase oleosa e reduz o período de indução, como se pode observar nas FIGURAS A1-13 e 14 (Apêndice 1 – Pág. 183). Segundo Lascaray (1952), o aumento de 10 °C na temperatura melhora a taxa de reação a um fator de 1,2 a 1,5. No entanto, o aumento da temperatura também leva a solubilidade do GLY na fase oleosa e afeta as velocidades de reação, reduz os rendimentos e conduz ao equilíbrio entre reagentes e produtos, como demonstrado na FIGURA A1-14 (Apêndice 1 – Pág. 183). Todos os resultados de hidrólise encontram-se no Apêndice 2 (Pág. 192).

Ao se comparar as hidrólises com e sem a presença do catalisador EZCom, nota-se uma redução significativa no período de indução, quando o catalisador se encontra presente. A explicação para a redução no período de indução está no aumento no caráter eletrofílico do carbono carbonílico, como já demonstrado, na FIGURA 5.11, que facilita o ataque nucleofílico pela água. Ao mesmo tempo, o EZCom reduz a energia de ativação de hidrólise de TAG de 127,12 kJ mol⁻¹ (sem catalisador) para 45,37 kJ mol⁻¹ (com EZCom) (temperatura de 250 °C), isso leva a um estado de transição cerca de 3 vezes menor se comparado às reações não catalisadas e promove o aumento na velocidade de reação.

5.9. MODELAGEM CINÉTICA DA HIDRÓLISE

A princípio, com o intuito de avaliar o comportamento cinético das reações de hidrólise do óleo de palma, foi aplicado neste trabalho o modelo proposto por Almeida et al. (2017), que descreve a cinética de hidrólise de óleos residuais em água subcrítica na ausência de catalisador. As etapas de hidrólise para este modelo são descritas pelas Equações 4.24 a 4.29 e as velocidades específicas de reação são descritas pelas Equações 4.34 a 4.36. Os parâmetros empregados estão apresentados na TABELA 5.10.

TABELA 5.10 - PARÂMETROS ESTIMADOS PELO MODELO CINÉTICO SEM CATALISADOR.

Parâmetro	Valor
a_1	$1,655 \times 10^{12}$
a_2	$3,160 \times 10^{14}$
a_3	$3,849 \times 10^{16}$
a_4	$5,786 \times 10^{17}$
Ea_1/R	$1,529 \times 10^4$
Ea_2/R	$1,606 \times 10^4$
Ea_3/R	$1,578 \times 10^4$
Ea_4/R	$1,556 \times 10^4$

FONTE: Adaptado de Almeida et al. (2017).

LEGENDA: a_i : fator pré-exponencial. E_a : energia de ativação. R: constante geral dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Utilizando a Equação de 4.34 a 4.37 e os parâmetros da TABELA 5.10 obtiveram-se os valores das constantes cinéticas k_1, k_2 (direção direta), k_{-1}, k_{-2} (direção inversa) e os resultados são apresentados na TABELA 5.11.

TABELA 5.11 – CONSTANTES CINÉTICAS DE HIDRÓLISE DO OPR DETERMINADAS PARA CADA TEMPERATURA.

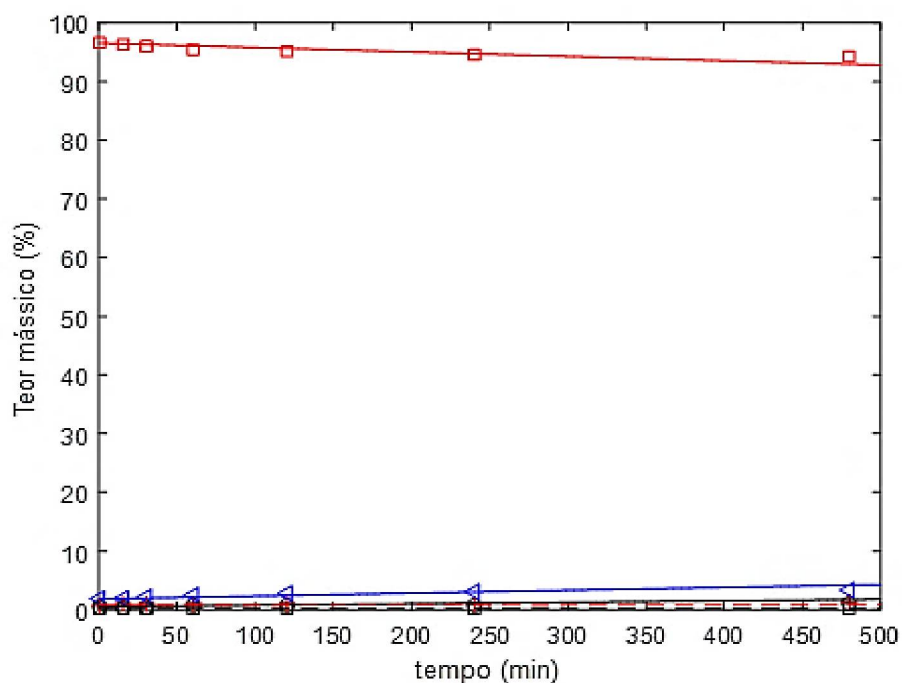
T (°C)	T (K)	k_1 ($\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$)	k_{-1} ($\frac{\text{g-substrato}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{min}}$)	k_2 ($\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$)	k_{-2} ($\frac{\text{g-substrato}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{min}}$)
140	413,15	$1,40 \times 10^{-4}$	$4,15 \times 10^{-3}$	1,02	$2,55 \times 10^1$
165	438,15	$1,16 \times 10^{-3}$	$3,81 \times 10^{-2}$	9,00	$2,18 \times 10^2$
190	463,15	$7,61 \times 10^{-3}$	$2,76 \times 10^{-1}$	$6,28 \times 10^1$	$1,49 \times 10^3$
220	493,15	$5,67 \times 10^{-2}$	2,27	$4,98 \times 10^2$	$1,15 \times 10^4$
250	523,15	$3,36 \times 10^{-1}$	$1,47 \times 10^1$	$3,12 \times 10^3$	$7,00 \times 10^4$

FONTE: Adaptado de Almeida et al. (2017).

LEGENDA: T: temperatura. k_i : constante cinética.

É possível observar na TABELA 5.11 que quanto maior a temperatura, maior o valor da constante cinética e, conseqüentemente, maior a velocidade de formação dos produtos, portanto, maior a velocidade da reação, em especial as etapas autocatalíticas. As FIGURAS 5.14 a 5.19 mostram as simulações das reações sem a adição de catalisador usando o modelo matemático e a comparação destes aos pontos experimentais, de modo a verificar a capacidade preditiva do mesmo. Os dados experimentais encontram-se no Apêndice 2 (pág. 192).

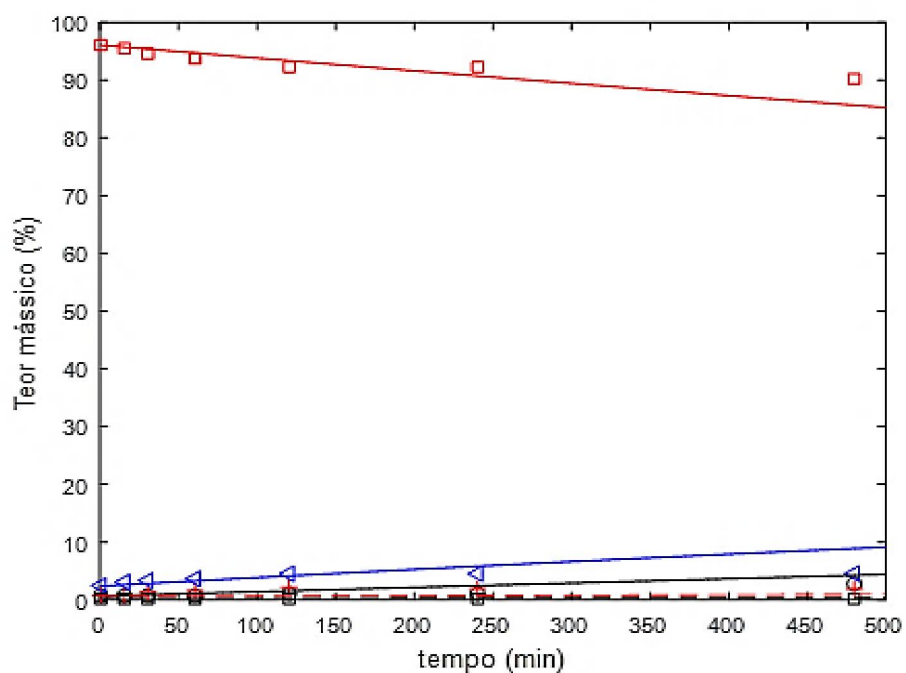
FIGURA 5.14 – DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 140 °C E RM – 1:31,5, COM EMA 2,45%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: Dados experimentais ○ AGL; □ TAG; ◁ DAG; + MAG; □ GLY. Modelo: — AGL; — TAG; — DAG; - - - MAG; - - - GLY

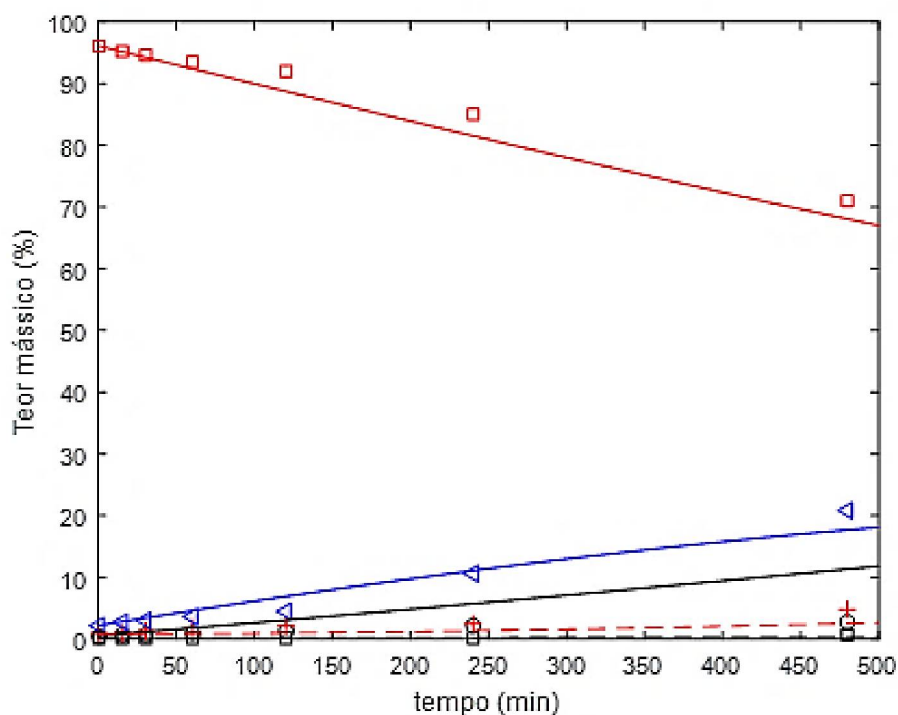
FIGURA 5.15 – DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 165 °C E RM – 1:31,5, COM EMA 2,45%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: Dados experimentais ○ AGL; □ TAG; ◁ DAG; + MAG; □ GLY. Modelo: — AGL; — TAG; — DAG; - - - MAG; - - - GLY

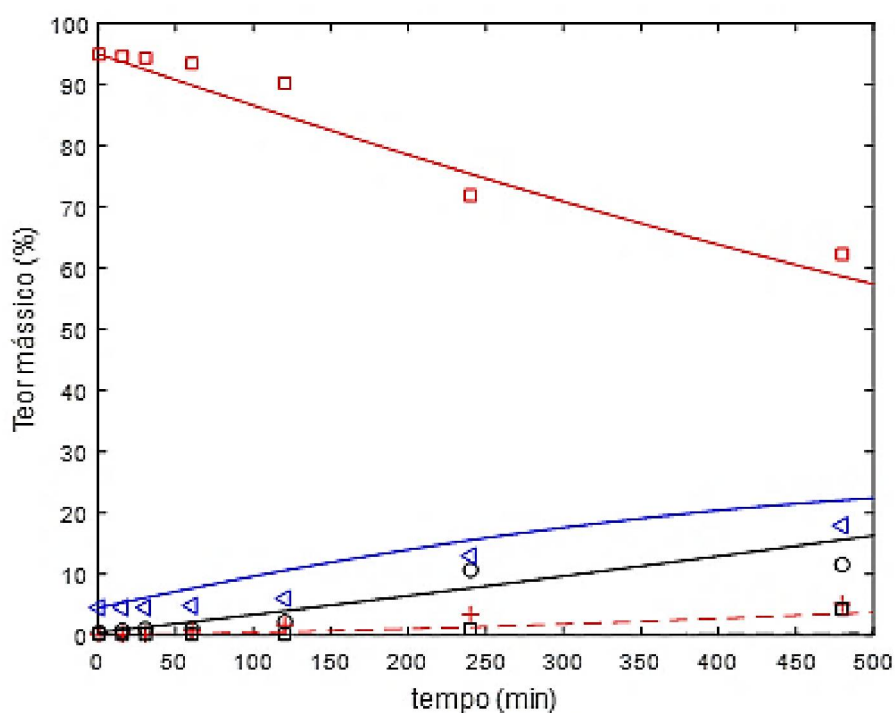
FIGURA 5.16 – DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 190 °C E RM – 1:31,5, COM EMA 2,45%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: Dados experimentais ○ AGL; □ TAG; ◁ DAG; + MAG; □ GLY. Modelo: — AGL; — TAG; — DAG; - - - MAG; - - - GLY

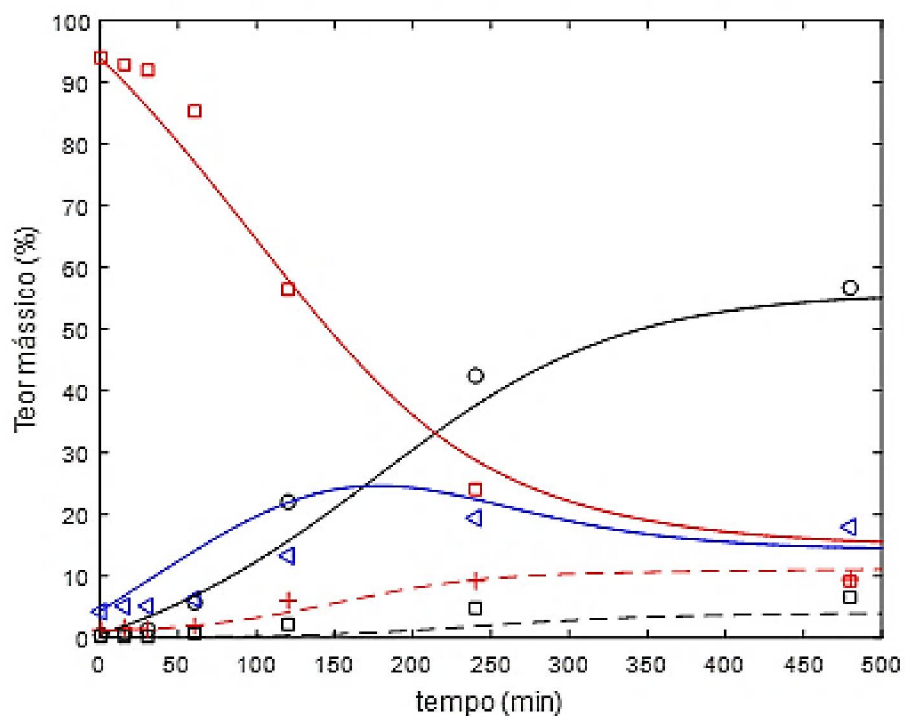
FIGURA 5.17 – DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 190 °C E RM – 1:63, COM EMA 2,45%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: Dados experimentais ○ AGL; □ TAG; ◁ DAG; + MAG; □ GLY. Modelo: — AGL; — TAG; — DAG; - - - MAG; - - - GLY

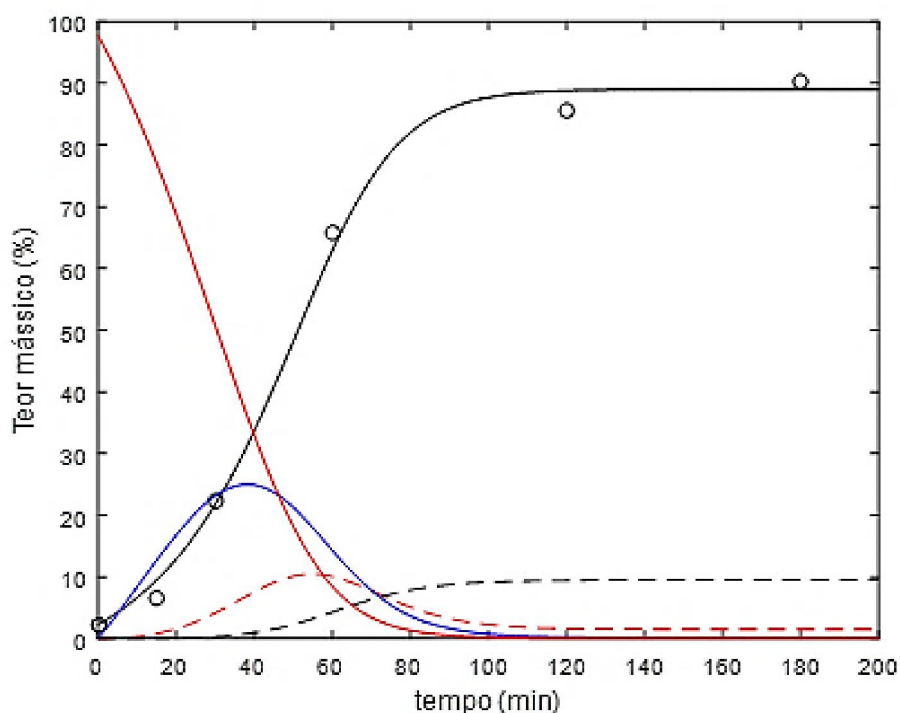
FIGURA 5.18 – DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 220 °C E RM – 1:63, COM EMA 2,45%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: Dados experimentais ○ AGL; □ TAG; △ DAG; + MAG; □ GLY. Modelo: AGL; — TAG; — DAG; - - - MAG; - - - GLY

FIGURA 5.19 – DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 250 °C E RM – 1:191, COM EMA 2,45%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: Dados experimentais ○ AGL; □ TAG; △ DAG; + MAG; □ GLY. Modelo: — AGL; — TAG; — DAG; - - - MAG; - - - GLY

Como observado, o modelo proposto por Almeida et al. (2017) para a hidrólise do óleo de soja residual, se mostrou eficiente mesmo para uma matriz diferente da avaliada em seu trabalho, apresentando excelente predição dos dados experimentais obtidos na hidrólise do óleo de palma na ausência de catalisador, o que implica que o modelo pode ser empregado para prever rendimentos em AGL, MAG, DAG e TAG de diferentes matérias-primas, temperaturas e razões molares, com erro médio absoluto (EMA) de 2,45%. O modelo descrito por Almeida et al. (2017) leva em consideração o efeito térmico e o efeito autocatalítico realizado pela presença de AGL no meio de reação. Este efeito autocatalítico também foi descrito por Milliren et al. (2013) e, de acordo com os autores, o efeito é melhor evidenciado quando a concentração de AGL ultrapassa 10%.

Um indicativo do efeito autocatalítico na hidrólise do óleo de palma é o comportamento senoidal da curva do teor mássico de AGL como demonstrado nas FIGURAS 5.18 e 5.19. Conforme a reação avança e a concentração de AGL aumenta, a velocidade de reação da etapa autocatalítica aumenta e isso ocorre até que alcance o equilíbrio, em que as velocidades de formação tendem a zero. Outra explicação para o aumento da velocidade de reação, de acordo com Voll et al. (2012) e Wang et al. (2013), é atribuída ao aumento da concentração de moléculas surfactantes (DAG e MAG) no meio, dado que, melhoram a miscibilidade do óleo na água e/ou aumentam a área de contato entre esses substratos devido à presença de micelas menores.

Neste trabalho, os parâmetros a_{ic} e (E_{ic}/R) foram ajustados para as reações catalisadas por EZCom (Equações de 4.24 a 4.36). O modelo matemático com a presença do catalisador EZCom foi testado em três diferentes situações. Na primeira situação o modelo proposto considera as reações descritas pelas Equações de 4.24 a 4.29 associada à atividade térmica e a autocatalítica proporcionada pela presença de AGL no óleo. Para que as reações sejam termodinamicamente consistentes (como observado experimentalmente – o aumento da conversão é proporcionado pelo aumento da temperatura) impôs-se a restrição de endotermicidade para todas as reações catalisadas por EZCom, conforme a seguinte restrição: $(E_{-k_c} - E_{k_c}) < 0$. Isso impõe que a reação seja endotérmica. Os subscritos k_c e $-k_c$ representam as velocidades específicas das reações (Equações 4.31 a 4.34) para a reação direta e inversa, respectivamente. Os parâmetros ajustados com a restrição são apresentados na TABELA 5.12 –

valor CR. A segunda situação ocorre sem a restrição de endotermicidade ($E_{-kc} - E_{kc}$) < 0 proposta no primeiro caso e os parâmetros obtidos são apresentados na TABELA 5.12 – valor SR.

TABELA 5.12 – PARÂMETROS ESTIMADOS PELO MODELO CINÉTICO NA PRESENÇA DE CATALISADOR EZCOM.

Parâmetro	Valor (CR)	Valor (SR)	Valor (TA)
a_{1C}	6,68±0,07	7,02±0,07	6,87±0,07
a_{2C}	9,39±0,08	10,42±0,08	11,18±0,09
a_{3C}	9,57±0,09	19,89±0,18	12,75±0,11
a_{-1C}	6,83±0,03	7,64±0,04	6,14±0,03
a_{-2C}	10,50±0,04	16,71±0,07	18,89±0,08
a_{-3C}	4,51±0,01	19,01±0,06	2,96±0,01
$E_{a_{1C}}/R$	5,46x10 ³ ±0,02 x10 ³	5,80x10 ³ ±0,02x10 ³	5,61x10 ³ ±0,02x10 ³
$E_{a_{2C}}/R$	8,12x10 ³ ±0,06 x10 ³	9,16x10 ³ ±0,07x10 ³	9,94x10 ³ ±0,08x10 ³
$E_{a_{3C}}/R$	8,20x10 ³ ±0,07 x10 ³	1,93x10 ⁴ ±0,02x10 ⁴	1,15x10 ⁴ ±0,01x10 ⁴
$E_{a_{-1C}}/R$	4,83x10 ³ ±0,02 x10 ³	5,67x10 ³ ±0,03x10 ³	4,17x10 ³ ±0,02x10 ³
$E_{a_{-2C}}/R$	8,12x10 ³ ±0,05 x10 ³	1,45x10 ⁴ ±0,01x10 ⁴	1,67x10 ⁴ ±0,01x10 ⁴
$E_{a_{-3C}}/R$	1,53x10 ³ ±0,01 x10 ³	1,72x10 ⁴ ±0,01x10 ⁴	4,68±0,02

FONTE: o autor.

LEGENDA: a_{ic} : fator pré-exponencial com catalisador. E_{aic} : energia de ativação com catalisador. R: constante geral dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹). CR: Com restrição de endotermicidade; SR: Sem restrição de endotermicidade; TA: não leva em consideração a atividade térmica e autocatalítica propostas por Almeida et al. (2017).

A terceira situação não leva em consideração o efeito térmico e autocatalítico propostos por Almeida et al. (2017) (Equações 4.24 a 4.29) e nem a restrição de endotermicidade apresentada no primeiro caso. Os parâmetros estimados são apresentados na TABELA 5.13 – valor TA.

A partir dos parâmetros obtidos na TABELA 5.12, foi empregada a equação de Arrhenius (Equação 4.37) para calcular os valores das constantes cinéticas na presença do catalisador EZCom e os resultados são apresentados na TABELA 5.13.

É possível observar na TABELA 5.13 que quanto maior a temperatura, maior o valor da velocidade específica e, conseqüentemente, maior a velocidade de formação dos produtos e, desta forma, maior a velocidade da reação. Como apresentado observa-se que as velocidades específicas são sensíveis as alterações nas temperaturas. Isto mostra que a dependência com a temperatura dada pelas teorias da colisão e do estado de transição pode ser bem aproximada pela lei de Arrhenius.

As energias de ativação ajustadas para o modelo são apresentadas na TABELA 5.14. Os valores de E_a representam a quantidade mínima de energia necessária a hidrólise do OPR, ou seja, a E_a representa a barreira de energia

requerida para que as reações ocorram. Como já mencionado, a presença do catalisador reduz essa barreira em cerca de 3 vezes (TABELA 5.14 – CR, SR e TA) na hidrólise do TAG quando comparada aos testes sem a presença do mesmo (TABELA 5.14 – ETA).

TABELA 5.13 – CONSTANTES CINÉTICAS DE HIDRÓLISE DO OPR DETERMINADAS PARA CADA TEMPERATURA CATALISADA POR EZCOM.

(CR) Com restrição de endotermicidade							
T (°C)	T (K)	k_{1c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{-1c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{2c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{-2c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{3c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{-3c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$
140	413,15	$1,23 \times 10^{-5}$	$5,72 \times 10^{-5}$	$2,76 \times 10^{-8}$	$3,10 \times 10^{-8}$	$2,30 \times 10^{-8}$	$1,11 \times 10^{-1}$
165	438,15	$2,61 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-4}$	$8,48 \times 10^{-8}$	$9,51 \times 10^{-8}$	$7,14 \times 10^{-8}$	$1,37 \times 10^{-1}$
190	463,15	$5,10 \times 10^{-5}$	$2,02 \times 10^{-4}$	$2,30 \times 10^{-7}$	$2,58 \times 10^{-7}$	$1,96 \times 10^{-7}$	$1,65 \times 10^{-1}$
220	493,15	$1,05 \times 10^{-4}$	$3,81 \times 10^{-4}$	$6,69 \times 10^{-7}$	$7,50 \times 10^{-7}$	$5,75 \times 10^{-7}$	$2,02 \times 10^{-1}$
250	523,15	$1,97 \times 10^{-4}$	$6,69 \times 10^{-4}$	$1,72 \times 10^{-6}$	$1,93 \times 10^{-6}$	$1,49 \times 10^{-6}$	$2,42 \times 10^{-1}$
(SR) Sem restrição de endotermicidade							
T (°C)	T (K)	k_{1c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{-1c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{2c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{-2c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{3c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{-3c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$
140	413,15	$5,61 \times 10^{-6}$	$8,45 \times 10^{-6}$	$2,44 \times 10^{-9}$	$1,07 \times 10^{-14}$	$1,14 \times 10^{-19}$	$1,73 \times 10^{-17}$
165	438,15	$1,25 \times 10^{-5}$	$1,85 \times 10^{-5}$	$8,64 \times 10^{-9}$	$7,90 \times 10^{-14}$	$1,63 \times 10^{-18}$	$1,85 \times 10^{-16}$
190	463,15	$2,55 \times 10^{-5}$	$3,71 \times 10^{-5}$	$2,67 \times 10^{-8}$	$4,68 \times 10^{-13}$	$1,75 \times 10^{-17}$	$1,53 \times 10^{-15}$
220	493,15	$5,47 \times 10^{-5}$	$7,82 \times 10^{-5}$	$8,90 \times 10^{-8}$	$3,13 \times 10^{-12}$	$2,20 \times 10^{-16}$	$1,46 \times 10^{-14}$
250	523,15	$1,07 \times 10^{-4}$	$1,51 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-7}$	$1,68 \times 10^{-11}$	$2,06 \times 10^{-15}$	$1,07 \times 10^{-13}$
(TA) Sem considerar efeito térmico, autocatalítico e restrição de endotermicidade.							
T (°C)	T (K)	k_{1c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{-1c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{2c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{-2c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{3c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$	k_{-3c} $\left(\frac{\text{g-substrato}}{\text{mol min}}\right)$
140	413,15	$8,80 \times 10^{-6}$	$2,53 \times 10^{-4}$	$3,96 \times 10^{-10}$	$5,08 \times 10^{-17}$	$9,39 \times 10^{-12}$	2,93
165	438,15	$1,91 \times 10^{-5}$	$4,50 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-9}$	$5,11 \times 10^{-16}$	$4,62 \times 10^{-11}$	2,93
190	463,15	$3,81 \times 10^{-5}$	$7,53 \times 10^{-4}$	$5,32 \times 10^{-9}$	$4,00 \times 10^{-15}$	$1,92 \times 10^{-10}$	2,93
220	493,15	$7,95 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-3}$	$1,96 \times 10^{-8}$	$3,60 \times 10^{-14}$	$8,73 \times 10^{-10}$	2,94
250	523,15	$1,53 \times 10^{-4}$	$2,12 \times 10^{-3}$	$6,24 \times 10^{-8}$	$2,51 \times 10^{-13}$	$3,34 \times 10^{-9}$	2,94

FONTE: O autor.

LEGENDA: T: temperatura. k_i : constante cinética.

O modelo com a restrição de endotermicidade apresentou valor do erro médio quadrático (*rmsd*) de 8,8% (parâmetros da TABELA 5.12) considerando todos os componentes na função objetivo (Equação 4.38 e 4.39), exceto água é glicerol. Já o modelo sem restrição de endotermicidade apresentou um ajuste levemente melhor, em que o *rmsd* obtido foi de 7,6%. Ainda, na tentativa de realizar a análise da hidrólise sem os efeitos das reações térmica e autocatalítica, somente com o efeito do catalisador EZCom, realizou-se um ajuste global considerado o

modelo cinético somente para as reações (Equações 4.34 a 4.36) e sem a restrição da endotermicidade o *rmsd* obtido foi de 7,9%, próximo ao obtido considerando as Equações de 4.24 – 4.29 e 4.34 – 4.36 sem a restrição de endotermicidade.

TABELA 5.14 – ENERGIAS DE ATIVAÇÃO REFERENTES A HIDRÓLISE DO OPR DETERMINADAS PARA CADA PARÂMETRO DO MODELO.

Parâmetro	ETA	CR	SR	TA
(i)	E_a (KJ mol ⁻¹)	E_a (KJ mol ⁻¹)	E_a (KJ mol ⁻¹)	E_a (KJ mol ⁻¹)
1	127,12±1,27	-	-	-
2	133,52±1,07	-	-	-
3	131,19±1,18	-	-	-
4	129,37±0,65	-	-	-
1C	-	45,37±0,14	48,22±0,14	46,61±0,14
-1C	-	40,15±0,16	47,11±0,19	34,68±0,14
2C	-	67,47±0,54	76,17±0,61	82,66±0,66
-2C	-	67,47±0,61	120,16±1,08	138,97±1,25
3C	-	68,17±0,34	160,08±0,80	95,95±0,48
-3C	-	12,73±0,08	142,70±0,86	0,04±0,00

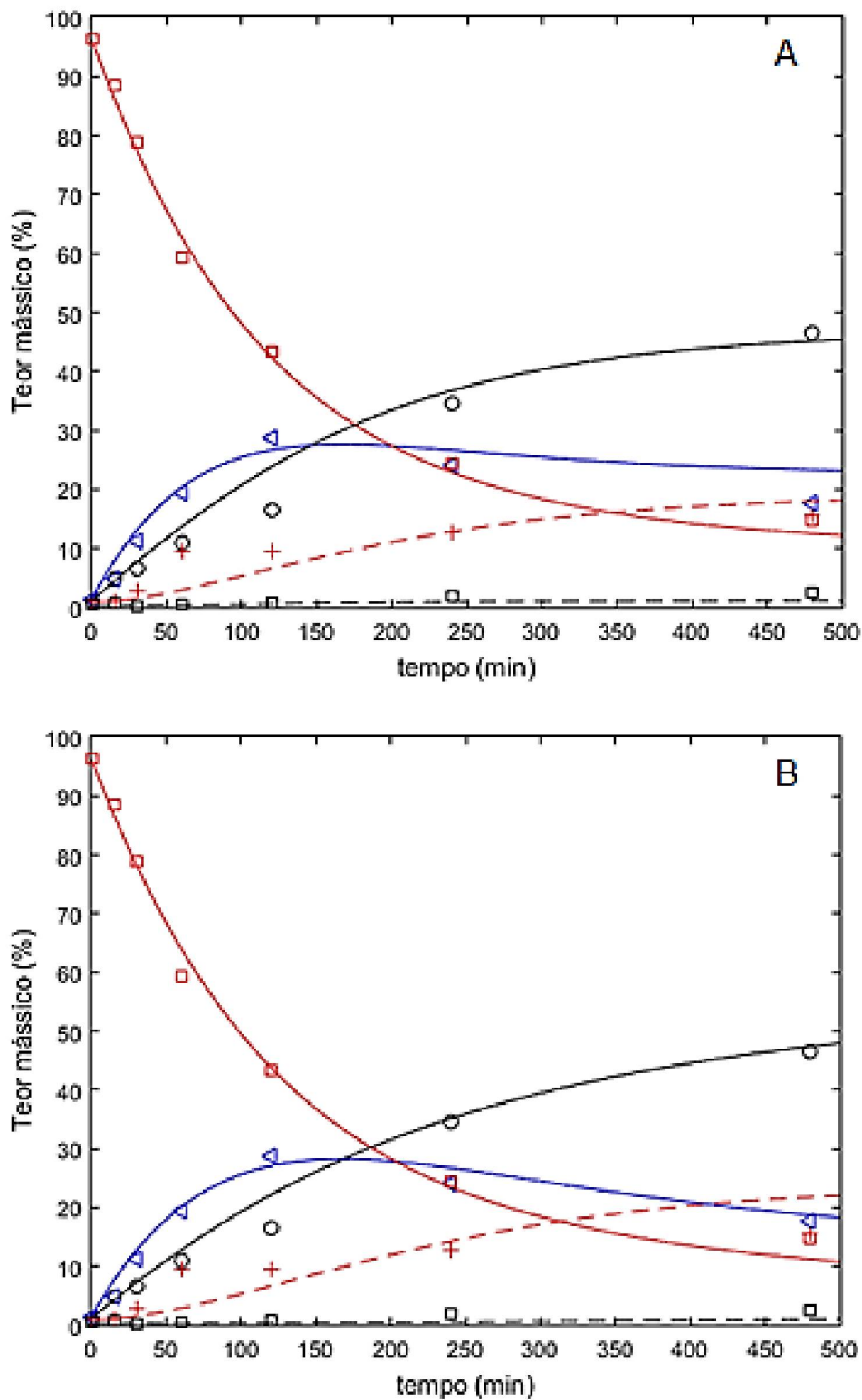
FONTE: O autor.

LEGENDA: ETA: considera somente o efeito térmico e autocatalítico sem EZCom; CR: considera o efeito térmico e autocatalítico na presença de catalisador com restrição de endotermicidade; SR: considera somente o efeito térmico e autocatalítico na presença de catalisador sem restrição de endotermicidade; TA: não considera o efeito térmico e autocatalítico, somente o efeito do catalisador.

Nas FIGURAS 5.20 a 5.24 são mostrados o ajuste do modelo matemático aos pontos experimentais com e sem a restrição de endotermicidade, de modo a verificar a capacidade preditiva do mesmo. O modelo que desconsidera o efeito térmico e de autocatálise não foi apresentado devido à semelhança com o modelo sem restrição de endotermicidade.

Os baixos *rmsd* entre os modelos cinéticos e os dados experimentais em todos os casos indicam uma boa capacidade preditiva para a hidrólise de óleo de palma. Isso demonstra que, apesar do modelo não ser ter sido proposto para determinar as concentrações de MAG, DAG e TAG, os valores calculados são próximos aos experimentais nas regiões próximas ao equilíbrio da reação, que é a região de interesse quando o objetivo do modelo é prever condições para maiores rendimentos em AGL. Deste modo, os dados cinéticos foram correlacionados satisfatoriamente com o modelo proposto. Além disso, o modelo foi capaz de prever condições de reações satisfatoriamente. Enfim, a hidrólise catalisada por estearato de zinco a partir de matérias-primas variadas é uma alternativa promissora de modo a reduzir custos e intensificar o processo.

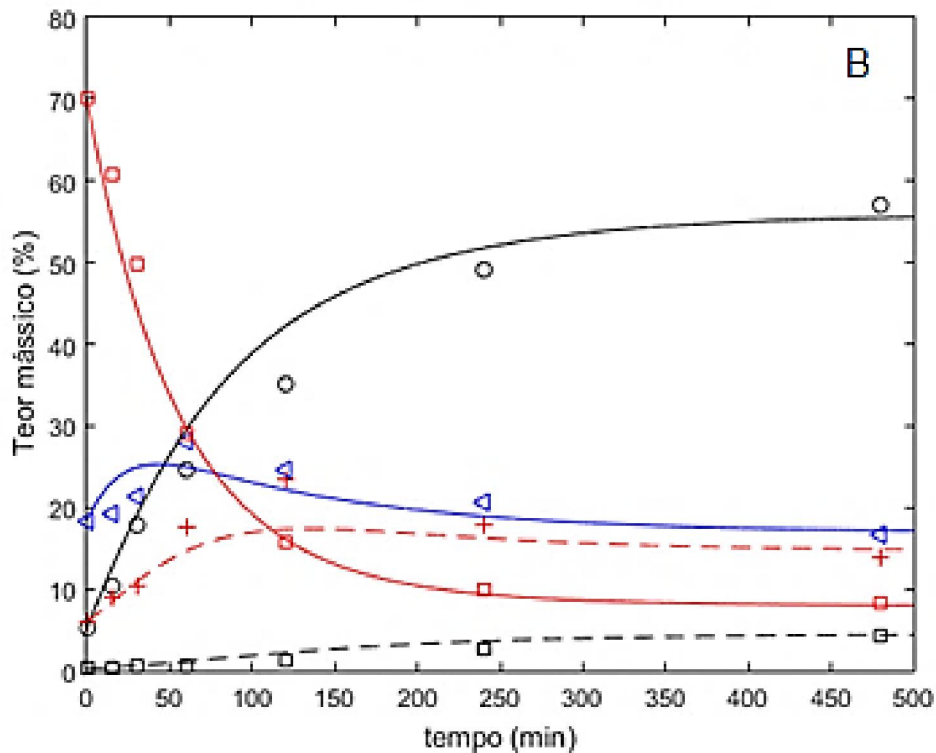
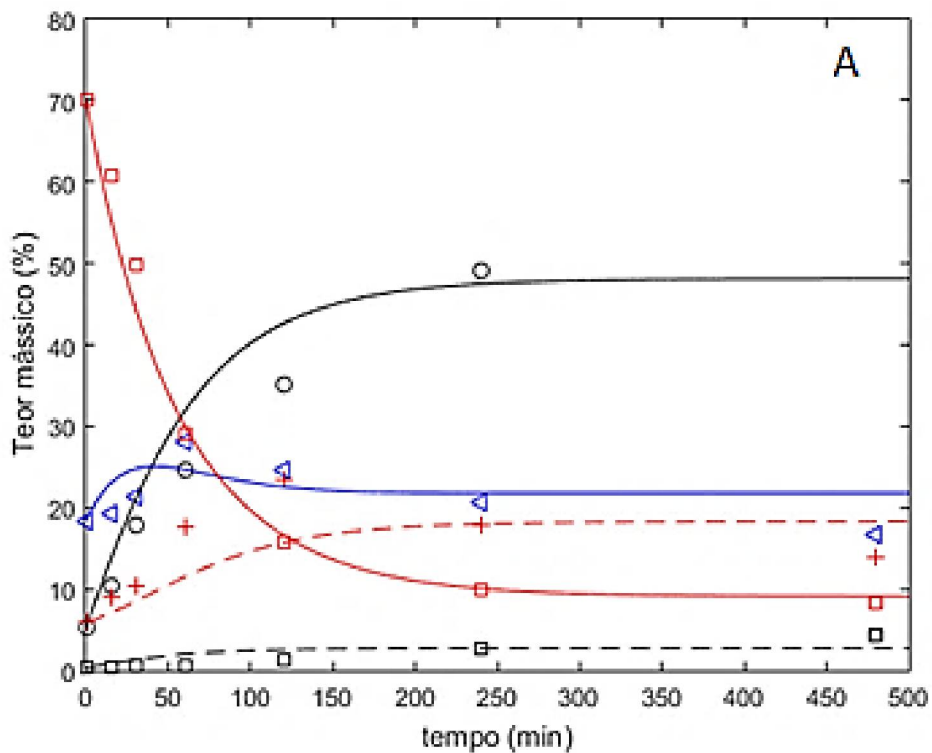
FIGURA 5.20 – DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RM} = 1:31,5$ e 6% CAT. A - COM RESTRIÇÃO E B - SEM RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE.



FONTE: O autor.

LEGENDA: Dados experimentais ○ AGL; □ TAG; ◁ DAG; + MAG; □ GLY. Modelo: — AGL; — TAG; — DAG; - - - MAG; - - - GLY

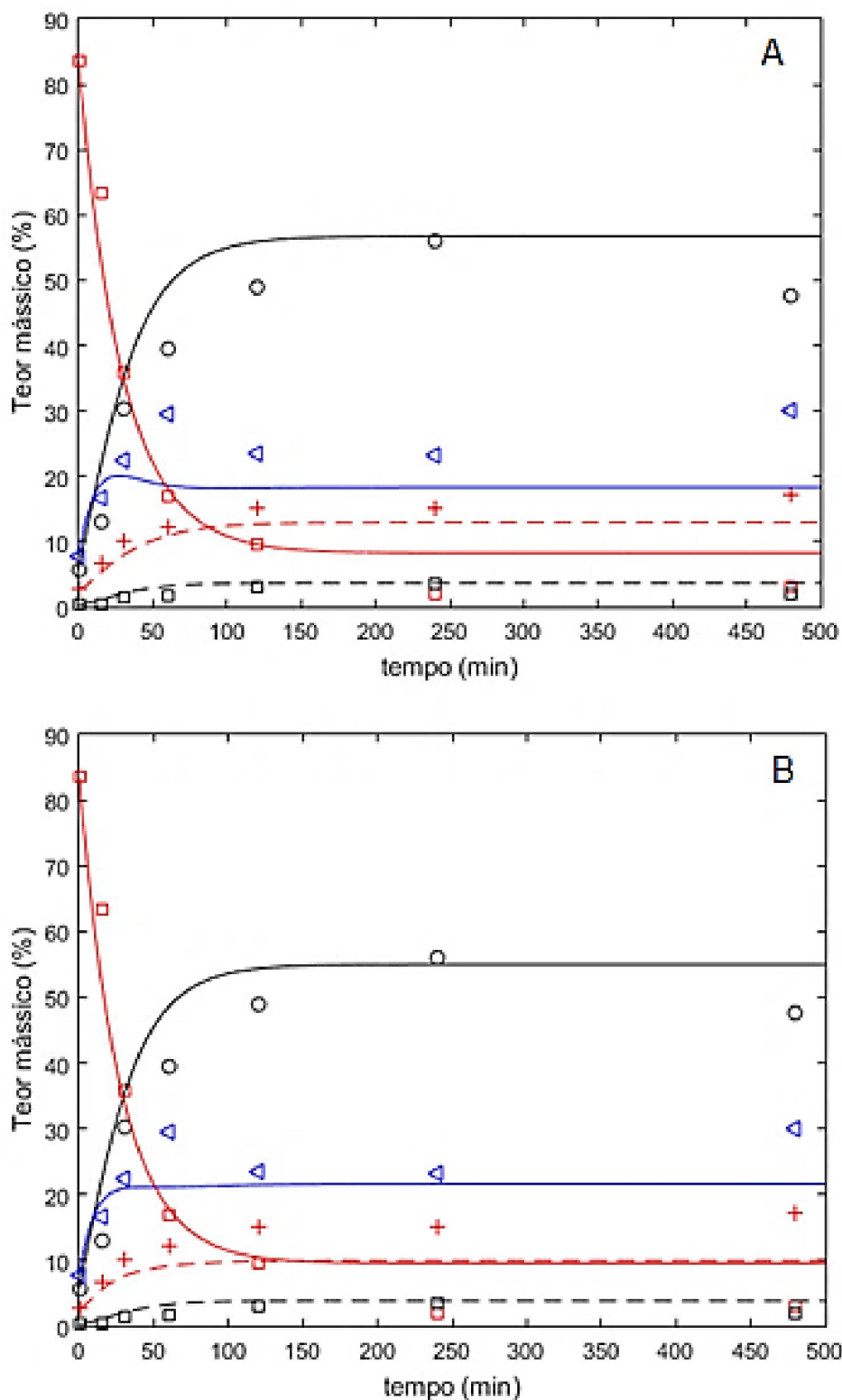
FIGURA 5.21 – DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 165 °C, RM – 1:31,5 E 6% CAT. A - COM RESTRIÇÃO E B - SEM RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE.



FONTE: O autor.

LEGENDA: Dados experimentais ○ AGL; □ TAG; ◁ DAG; + MAG; □ GLY. Modelo: — AGL; — TAG; — DAG; - - - MAG; - - - GLY

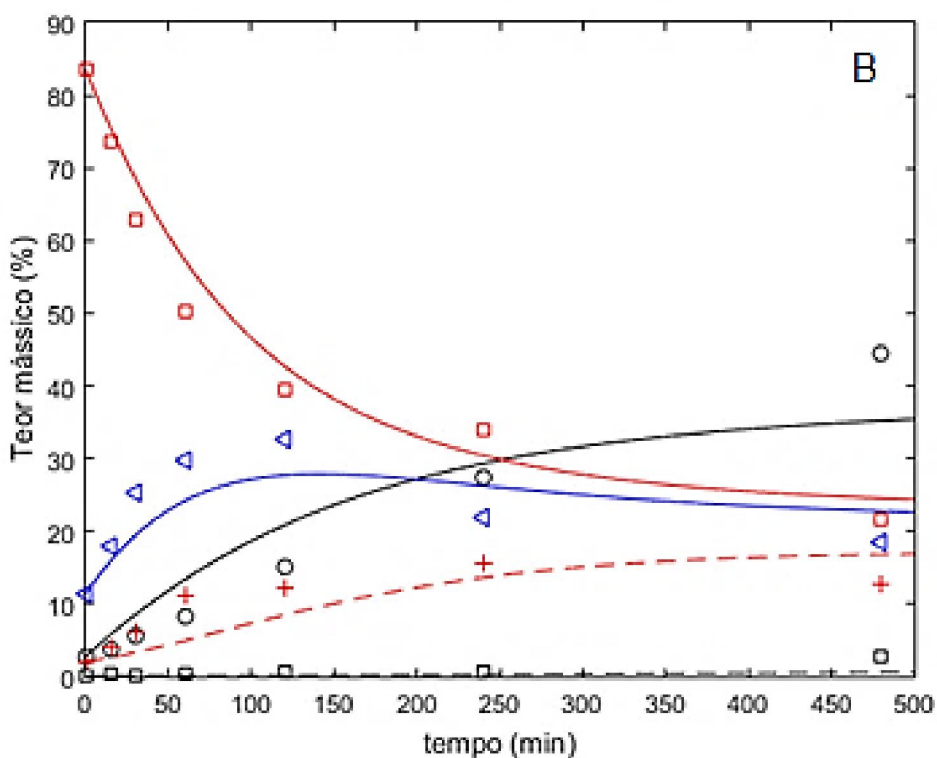
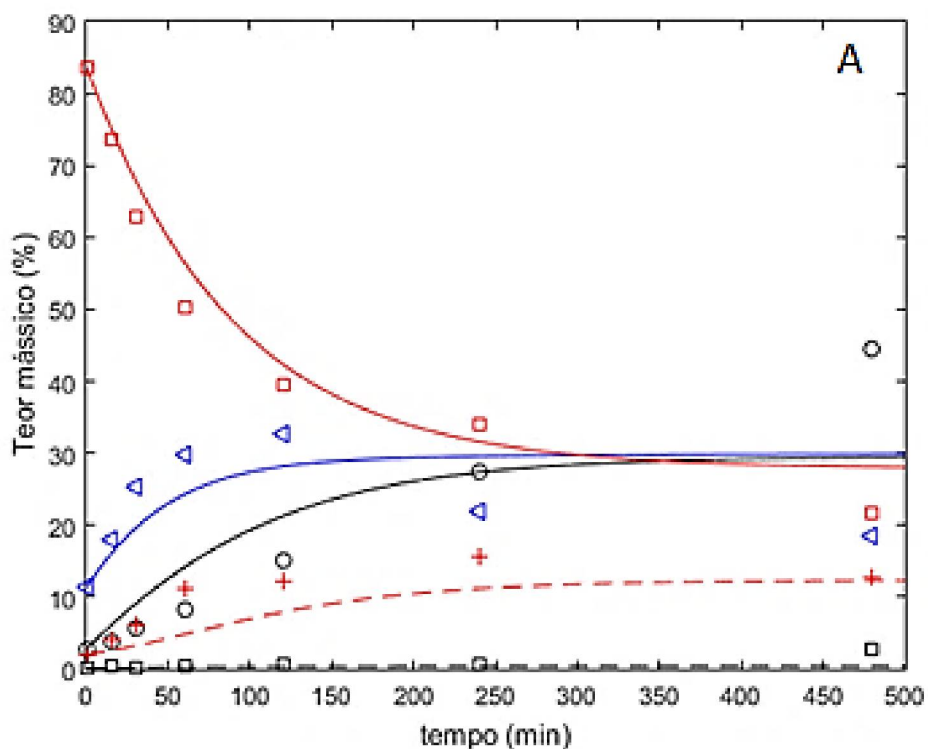
FIGURA 5.22 – DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RM} = 1:31,5$ E 6% CAT. A - COM RESTRIÇÃO E B - SEM RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE.



FONTE: O autor.

LEGENDA: Dados experimentais ○ AGL; □ TAG; △ DAG; + MAG; □ GLY. Modelo: — AGL; — TAG; — DAG; - - - MAG; - - - GLY

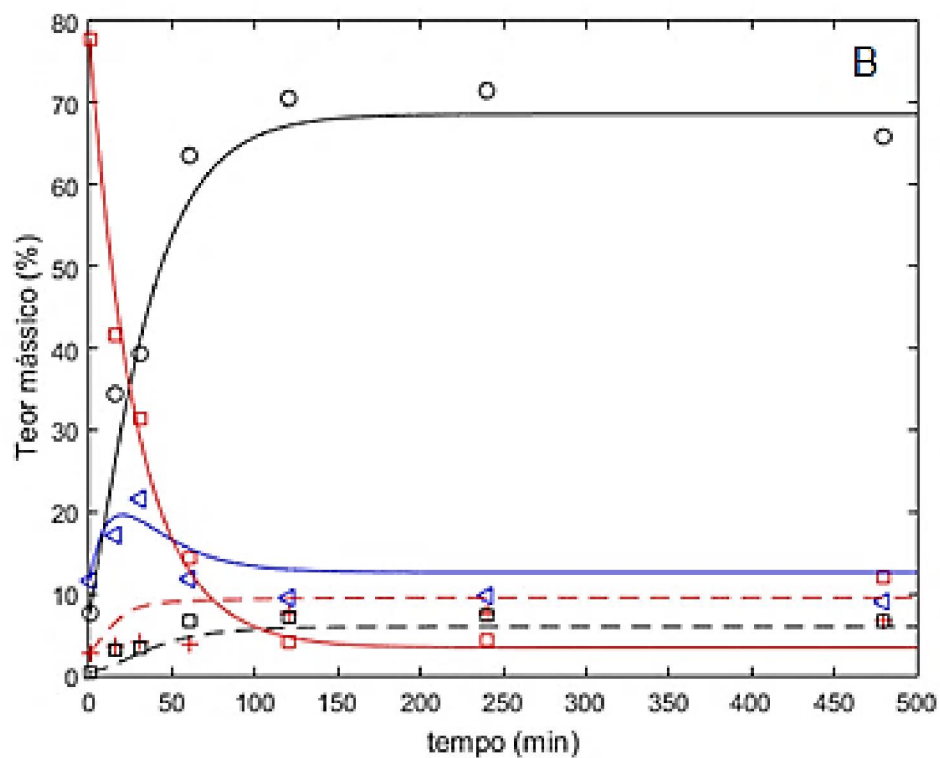
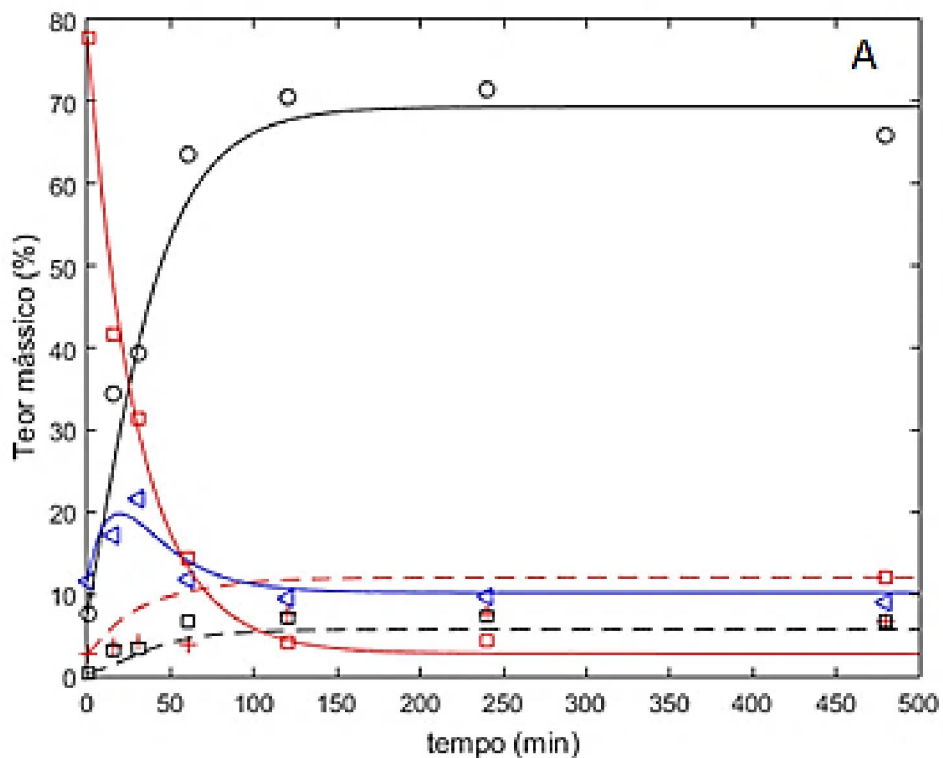
FIGURA 5.23 – DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RM} = 1:10$ E 10% CAT. A - COM RESTRIÇÃO E B - SEM RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE.



FONTE: O autor.

LEGENDA: Dados experimentais ○ AGL; □ TAG; △ DAG; + MAG; □ GLY. Modelo: — AGL; — TAG; — DAG; - - - MAG; - - - GLY

FIGURA 5.24 – DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RM} = 1:63$ E 6% CAT. A - COM RESTRIÇÃO E B - SEM RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE.

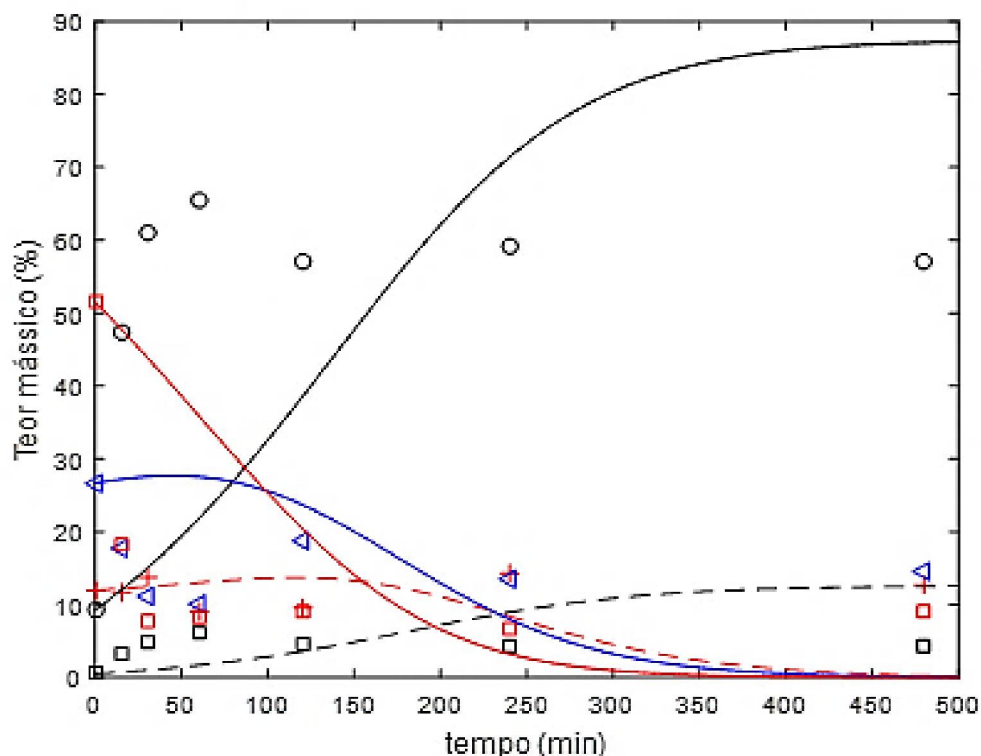


FONTE: O autor.

LEGENDA: Dados experimentais ○ AGL; □ TAG; ◁ DAG; + MAG; □ GLY. Modelo: — AGL; — TAG; — DAG; - - - MAG; - - - GLY

A aplicação do modelo matemático em temperaturas acima de 200 °C demonstrou que o catalisador EZCom apresenta atividade catalítica limitada e sua atividade se restringe a uma faixa de temperatura de 140 a 200 °C. A diferença entre os dados experimentais e o modelo apresentado podem ser melhor visualizados nas FIGURAS 5.25 e 5.26.

FIGURA 5.25 – DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A T – 220 °C, RM – 1:63 E 6% CAT.

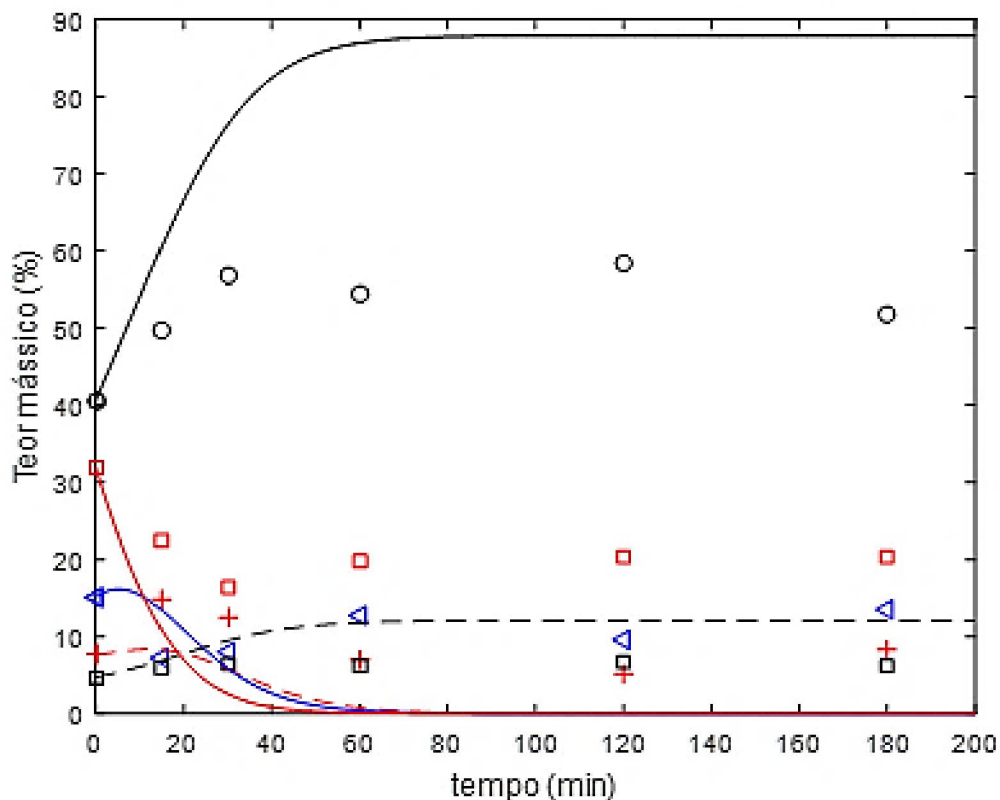


FONTE: O autor.

LEGENDA: Dados experimentais ○ AGL; □ TAG; △ DAG; + MAG; □ GLY. Modelo: — AGL; — TAG; — DAG; - - - MAG; - - - GLY

Esse menor rendimento apresentado para o teor de AGL pode estar associado ao processo de glicerólise que, de acordo com Gomes e Cordeiro (2017), ocorrem em temperaturas acima de 170 °C na presença do EZCom e que pode ser comprovado pelos elevados teores de MAG, DAG e TAG. Quando comparado às cinéticas sem a presença de catalisador (FIGURAS 5.18 e 5.19), percebe-se que o EZCom atua como limitante nas reações de hidrólise.

FIGURA 5.26 – DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELO MODELO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA A $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RM} = 1:191$ E 6% CAT.



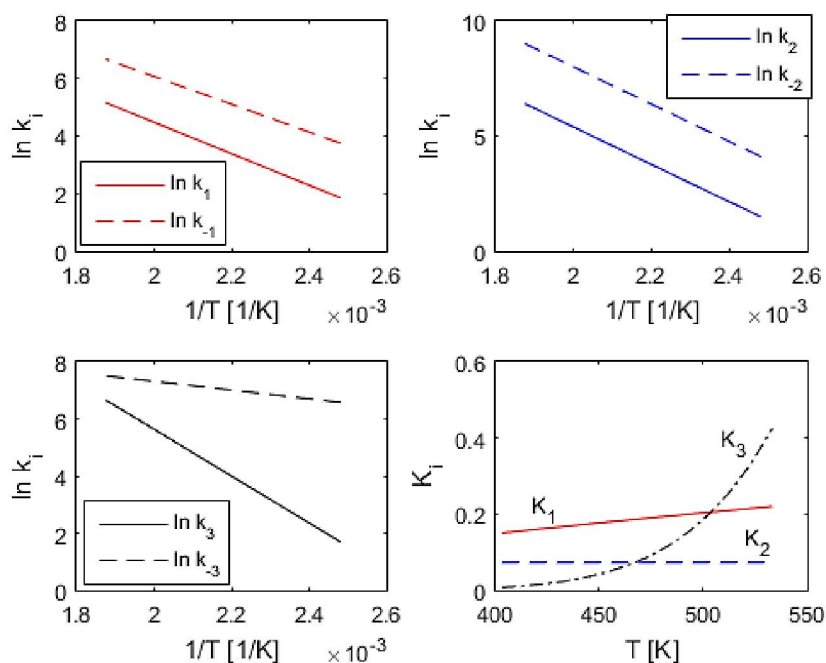
FONTE: O autor.

LEGENDA: Dados experimentais ○ AGL; □ TAG; ◁ DAG; + MAG; □ GLY. Modelo: — AGL; — TAG; — DAG; - - - MAG; - - - GLY

5.10. ANÁLISE TERMODINÂMICA DOS RESULTADOS (EQUILÍBRIO DE REAÇÃO)

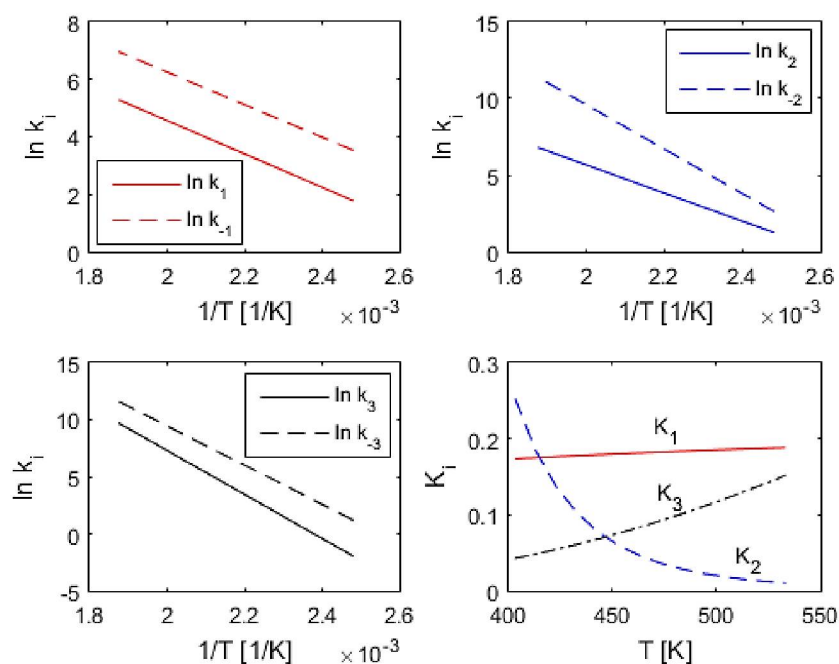
Os valores de a_{ic} e E_{ic}/R apresentados nas TABELAS 5.10 e 5.12 são valores numericamente grandes e isto ocorre devido ao alto grau de correlação entre eles. Assim, os valores que realmente importam são os das velocidades específicas das reações (k_{ic}). Nas FIGURAS 5.27, 5.28 e 5.29 são apresentadas as variações das velocidades específicas ($\ln k_{ic}$ versus T^{-1}) das três reações de hidrólise catalisadas por EZCom, bem como a variação da constante de equilíbrio (K_i) para ambos os casos considerados (TABELAS 5.10 e 5.12).

FIGURA 5.27 – VELOCIDADES ESPECÍFICAS DAS REAÇÕES DE HIDRÓLISE CATALISADAS POR EZCOM E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO CONSIDERANDO A RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE $(E_{-kc} - E_{kc}) < 0$.



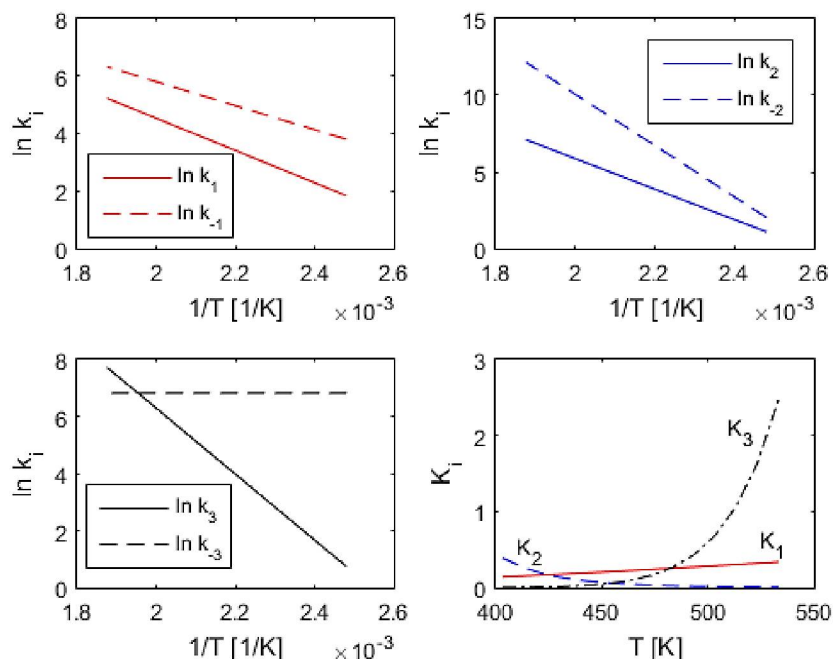
FONTE: O autor.

FIGURA 5.28 – VELOCIDADES ESPECÍFICAS DAS REAÇÕES DE HIDRÓLISE CATALISADAS POR EZCOM E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO SEM CONSIDERAR A RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE $(E_{-kc} - E_{kc}) < 0$.



FONTE: O autor.

FIGURA 5.29 – VELOCIDADES ESPECÍFICAS DAS REAÇÕES DE HIDRÓLISE CATALISADAS POR EZCOM E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO SEM CONSIDERAR O EFEITOS TERMICOS E AUTOCATÁLISE E A RESTRIÇÃO DE ENDOTERMICIDADE $(E_{-kc} - E_{kc}) < 0$.



FONTE: O autor.

Os gráficos de $\ln k_i$ vs T^{-1} fornecem uma linha reta que indica os valores de E_a , ou seja, se a inclinação da reta for grande indica altos valores de E_a e se a inclinação da reta for pequena indica baixos valores para E_a . Em todos os modelos exibidos a inclinação da reta é moderada, com exceção para $\ln k_3$, na FIGURA 5.29, para o qual sentido direto apresenta uma alta inclinação (alto valor de E_a) e nenhuma inclinação para o sentido inverso indicando baixíssima ou nenhuma E_a , como podemos constatar na TABELA 5.14.

As constantes de equilíbrio K_i indicam se o deslocamento do equilíbrio é de ordem direta para a formação dos produtos ou inversa para a formação dos reagentes (efeito endotérmico e exotérmico). Em todos os casos analisados de K_i vs T (FIGURAS 5.27 a 5.29) a constante de equilíbrio para reação 1 (K_1 – linha vermelha) relativas ao consumo de TAG (Equações 4.24, 4.27 e 4.34), apresentam um leve deslocamento em relação aos produtos com o aumento da temperatura. Esse deslocamento é melhor evidenciado analisando a constante de equilíbrio para a reação 3 (K_3 – pontilhado preto) relativas ao consumo de MAG (Equações 4.26, 4.29 e 4.36). Em ambos os casos (reação 1 e 3) o aumento da temperatura é proporcionado pela absorção de calor favorecendo a reação direta e minimizam os

efeitos no aumento do equilíbrio e, neste caso, a reação é endotérmica. A queda no equilíbrio com o aumento da temperatura mostrada na reação 2 (K_2 – traço azul) referentes ao consumo de DAG (Equações 4.25, 4.28 e 4.35) indica uma queda na formação dos produtos (MAG+AGL) e que essa reação é exotérmica. Outrossim, a diminuição da temperatura proporciona o efeito oposto e favorecem a formação dos produtos. Os valores de entalpia (ΔH_i) e entropia (ΔS_i) são apresentados na TABELA 5.15. Na FIGURA 5.30 é mostrada a variação da energia livre de Gibbs das reações na presença de EZCom.

TABELA 5.15 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS OBTIDOS PARA AS TRÊS REAÇÕES DE HIDRÓLISE CONSIDERANDO OS DIFERENTES TIPOS DE AJUSTES DE PARÂMETROS CINÉTICOS

Reação <i>i</i>	ΔH_i (KJ mol ⁻¹)	ΔS_i (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
(CR) Com restrição de endotermicidade		
1	5,2170	-0,0028
2	0,00001	-0,0218
3	55,4427	0,0969
(SR) Sem restrição de endotermicidade		
1	1,1184	-0,0118
2	-43,9910	-0,1206
3	17,41	0,0170
(TA) Sem considerar efeito térmico, autocatalítico e restrição de endotermicidade.		
1	7,1794	0,0042
2	-43,5745	-0,1222
3	89,2217	0,1735

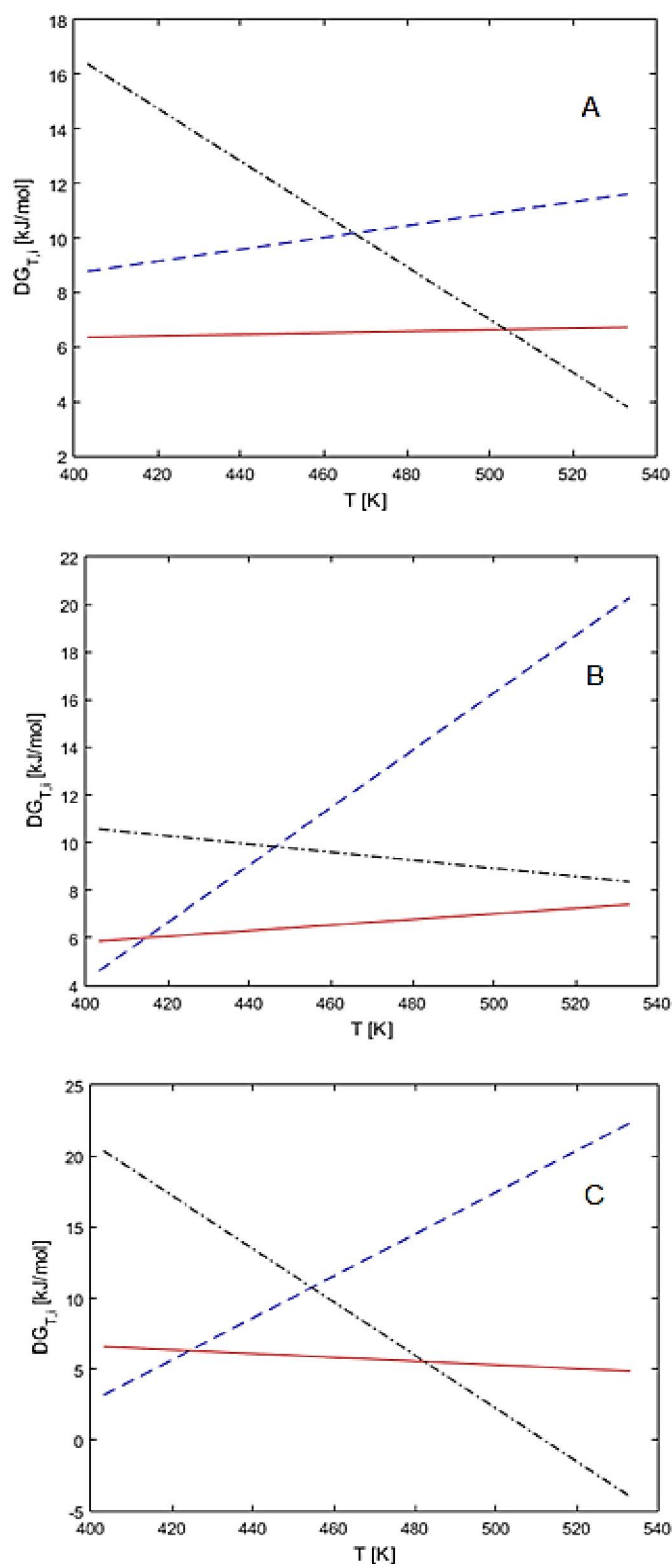
FONTE: O autor.

A variação de entalpia positiva indica que a reação é endotérmica e requer fornecimento de energia para o que a hidrólise ocorra. A variação de entropia positiva indica irreversibilidade do processo, ou seja, para $\Delta S > 0$ o processo é irreversível e não ocorre sem a realização de trabalho sobre o sistema. A variação da energia livre de Gibbs negativa indica que o processo é espontâneo. Logo, para ΔG_r maior que 0 indica que a reação reversa é espontânea. Lembrando que os valores de ΔG_r calculados (FIGURA 5.30) consideram a reação direta e inversa.

Na faixa de temperatura estudada a variação da energia livre de Gibbs foi maior que zero (positiva) para às três reações consideradas, indicando que as reações diretas não são espontâneas. Logo, as reações reversas são espontâneas. Neste estudo, o modelo de reação proposto para hidrólise do óleo de palma

refinado é de segunda ordem, pois, para que a reação ocorra, o óleo e a água tem que formar uma fase homogênea.

FIGURA 5.30 – VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS ($DG_{T,i}$)



FONTE: O autor.

LEGENDA: — Reação 1, - - - Reação 2 e - · - · - Reação 3. A: considera o efeito térmico e autocatalítico na presença de catalisador com restrição de endotermicidade; B: considera o efeito térmico e autocatalítico na presença de catalisador sem restrição de endotermicidade; C: não considera o efeito térmico e autocatalítico, somente o efeito do catalisador.

A equação para esta reação irreversível é dada por:

$$r_A \left[\frac{\text{mol}_A}{\text{g}_S \text{ min}} \right] = \rho_{cat} (-k_1 C_A C_B + k_2 C_C C_D) \quad \text{Equação 1}$$

sendo, k_1 e k_2 são as velocidades específicas direta e inversa, respectivamente, ρ_{cat} é a teor do catalisador no meio em $\text{g}_{cat} \text{g}_S^{-1}$ e C são as concentrações em $\text{mol} \text{g}_S^{-1}$.

5.11. ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO

As reações de esterificação e transesterificação simultâneas do material hidrolisado catalisada por estearato de zinco foram realizadas empregando um PF 2³. A matéria-prima com alto teor de AGL empregada para os testes de esterificação e transesterificação simultâneas foi obtida a partir da hidrólise óleo de palma refinado na melhor condição obtida nas cinéticas (FIGURA A1-6 Apêndice 1 – Pág. 179), ou seja, temperatura de 190 °C, razão molar óleo:água de 1:63 e 6% de catalisador por 120 min. Em seguida, o catalisador foi retirado com o emprego de solução etanol:*n*-hexano a uma razão volumétrica de 1:1 e, após a retirada do catalisador, foi efetuada a lavagem do material hidrolisado com água a quente (80 °C) por três vezes (10% do volume de hidrolisado), para remover traços de catalisador, glicerol e água. Os teores obtidos para TAG, DAG, MAG, AGL e GLY foram 3,93%, 14,39%, 5,60%, 75,56% e 0,09%, respectivamente. A massa molar média do óleo de palma hidrolisado utilizada foi de $344,62 \pm 0,84 \text{ g mol}^{-1}$.

Inicialmente, o PF 2³ foi executado na tentativa de se obter um modelo linear, mas após o emprego do teste de curvatura para verificar a influência dos termos quadráticos, calculado por meio da diferença entre as médias dos experimentos (\bar{y}_f) e do ponto central (\bar{y}_c) ($\bar{y}_f - \bar{y}_c$), foi obtida a diferença entre as médias de -17,90 (69,65-87,55) e, por ser um valor alto, evidencia a curvatura na resposta da região de exploração. Para validar este modelo, foi necessário estender os experimentos para um PF 2³ com projeção estrela, que naturalmente exigiu um número maior de experimentos, denominados TE9-14, cujos resultados se encontram na TABELA 5.16. As medidas de conversão em monoésteres etílicos foram determinadas a partir dos teores de TAG, DAG, MAG e AGL iniciais. O tempo de reação e agitação foram fixados em 120 min e 500 rpm, respectivamente.

TABELA 5.16 – RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO.

Exp.	Condições			Esterificação		Transesterificação				EEAA (%)	GLYL (%)	GLYC (%)	GLYT (%)
	T (°C)	CAT (%)	RM (O:E)	AGL (%)	CVE (%)	TAG (%)	DAG (%)	MAG (%)	CVT (%)				
TE1	140,0	2,0	6,0	46,30	38,73	0,97	3,96	2,55	68,75	43,65	2,64	1,36	4,00
TE2	180,0	2,0	6,0	8,25	89,08	0,00	0,51	1,61	91,16	86,24	3,48	0,50	3,98
TE3	140,0	2,0	12,0	53,96	28,59	2,05	2,68	1,15	75,38	37,10	3,12	0,92	4,04
TE4	180,0	2,0	12,0	4,97	93,42	0,00	0,12	1,28	94,16	90,14	3,60	0,35	3,95
TE5	140,0	10,0	6,0	26,37	65,10	0,56	3,38	3,76	67,82	63,56	2,41	1,53	3,94
TE6	180,0	10,0	6,0	4,85	93,58	0,00	1,58	2,66	82,30	87,97	3,00	0,93	3,93
TE7	140,0	10,0	12,0	32,00	57,65	0,88	3,58	2,76	69,82	58,13	2,71	1,34	4,05
TE8	180,0	10,0	12,0	3,91	94,82	0,00	0,54	1,70	90,62	90,43	3,52	0,53	4,05
TE9	132,9	6,0	9,0	42,91	43,20	3,93	4,00	3,01	54,29	43,98	2,20	1,78	3,98
TE10	187,1	6,0	9,0	1,78	97,65	1,03	2,79	3,41	69,77	88,41	2,63	1,41	4,04
TE11	160,0	6,0	4,9	7,64	89,89	0,72	3,34	3,16	69,82	82,61	2,58	1,40	3,98
TE12	160,0	6,0	13,1	10,54	86,05	0,93	3,60	2,61	70,19	79,77	2,61	1,31	3,92
TE13	160,0	0,6	9,0	25,91	65,70	3,90	3,14	3,31	56,69	61,44	2,32	1,73	4,05
TE14	160,0	11,4	9,0	2,40	96,82	0,36	3,30	2,12	75,80	88,98	2,89	1,08	3,97
TE15 ^a	160,0	6,0	9,0	6,45	91,46	0,00	0,88	1,70	89,23	87,72	3,34	0,58	3,92
TE16 ^a	160,0	6,0	9,0	6,59	91,28	0,00	0,93	1,77	88,71	87,33	3,46	0,60	4,06
TE17 ^a	160,0	6,0	9,0	6,34	91,61	0,00	0,98	1,79	88,41	87,59	3,39	0,62	4,01
TE18 ^b	140,0	-	6,0	55,36	26,73	2,89	3,72	2,98	59,91	32,51	2,56	1,36	3,92
TE19 ^b	140,0	-	12,0	54,33	28,10	0,08	1,79	2,80	80,48	38,75	2,90	1,05	3,95
TE20 ^b	180,0	-	6,0	25,62	66,09	0,00	2,54	3,20	76,00	65,91	2,59	1,34	3,93
TE21 ^b	180,0	-	12,0	25,65	66,05	0,13	2,68	2,80	76,65	65,92	2,85	1,22	4,07
TE22 ^b	160,0	-	9,0	31,54	58,25	2,34	3,44	3,16	62,62	57,06	2,49	1,57	4,06
TE23 ^b	160,0	-	9,0	31,16	58,76	2,39	3,46	3,07	62,70	57,55	2,39	1,55	3,94
TE24 ^b	160,0	-	9,0	31,35	58,51	2,37	3,45	3,11	62,66	57,30	2,44	1,56	4,00

FONTE: o autor.

LEGENDA: ^a Ponto central do planejamento experimental. ^b Planejamento experimental sem o uso de catalisadores. nd: não detectado. GLYL: glicerol livre. GLYC: glicerol combinado. GLYT: glicerol total. CVE: conversão total para esterificação. CVT: conversão total para transesterificação EEAA: ésteres etílicos de ácidos graxos.

Ao analisar os resultados, verificou-se que a conversão via transesterificação foi maior em temperaturas mais baixas em relação à esterificação, que pode estar associada à hidrólise em paralelo a transesterificação dos acilglicerídeos, visto que a água é um dos produtos da esterificação. Além da água proveniente da esterificação, cerca de 0,82% são oriundos das matérias-primas empregadas na reação (0,60% etanol e 0,22% óleo hidrolisado), o que acresce a concentração da água no meio de reação. Além disso, sabe-se que a hidrólise ocorre tanto nos acilglicerídeos como nos monoésteres, que leva a uma queda na conversão e, igualmente, aumenta o conteúdo de AGL. Com o aumento da temperatura, a esterificação foi favorecida, conduzindo a elevadas conversões em monoésteres etílicos e, assim, corrigindo rapidamente a acidez da matéria-prima. Esta afirmação pode ser comprovada por meio dos experimentos TE3 e TE4, passando de 54% para 5% em AGL nas mesmas condições só com a elevação da temperatura.

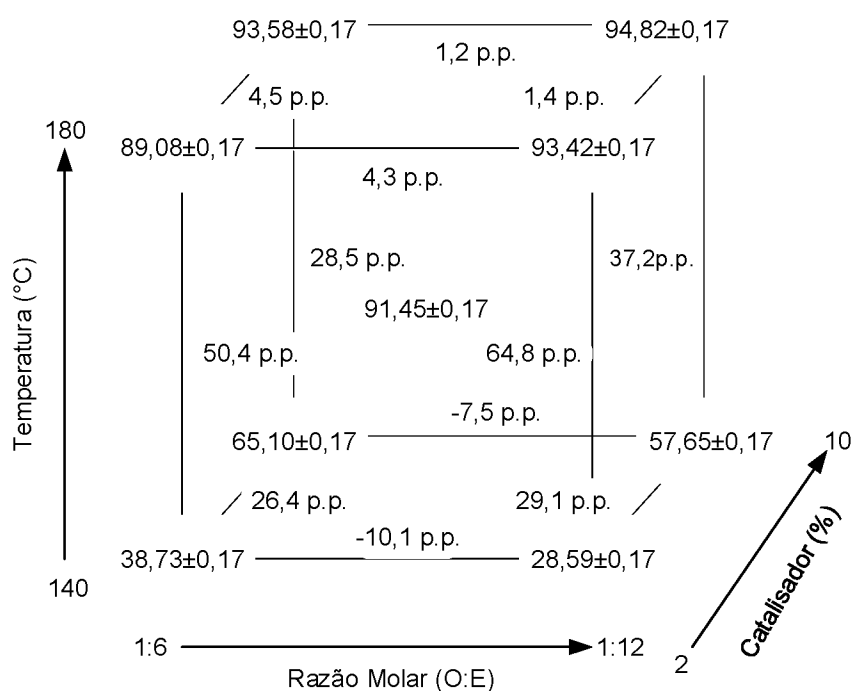
Os experimentos TE15-17 (TABELA 5.16) correspondem à triplicata do ponto central e os resultados obtidos nesses experimentos possibilitaram o cálculo do desvio padrão relativo de todo o sistema. A triplicata realizada no ponto central indica a repetibilidade e a boa confiabilidade dos resultados obtidos, já que estas apresentaram um desvio padrão de apenas 0,17 % em relação à esterificação, de 0,41 % em relação à transesterificação e de 0,20 % em relação à conversão total.

Os experimentos TE18-24 foram realizados sem a presença do catalisador EZCom com o intuito de se avaliar a influência do sólido catalítico em todas as reações em que esteve presente. Em todas as condições testadas a presença do EZCom proporcionou um aumento na conversão em monoésteres etílicos numa faixa de 11 a 58 pontos percentuais (p.p.), atuando na redução na energia de ativação, aumentando a velocidade de reação e, conseqüentemente, favorecendo o rendimento em monoésteres etílicos (EE).

Na FIGURA 5.31 são apresentadas as conversões relativas a esterificação, na qual foi possível constatar que, em baixas $RM_{(O:E)}$ (1:6), o aumento da temperatura de 140 para 180 °C, exerceu efeito positivo sobre a conversão de aproximadamente 50,4 pontos percentuais (p.p.) a 2% de catalisador e de 28,5 p.p. a 10% de catalisador. O mesmo efeito positivo foi evidenciado em altas $RM_{(O:E)}$ (1:12) com conversão de aproximadamente 64,8 p.p. a 2% de catalisador e de 37,2 p.p. a 10% de catalisador, o que está de acordo com o efeito positivo de primeira

ordem para temperatura ($43,7 \pm 0,1 \%$). O mesmo não foi verdadeiro para a variação de $RM_{(O:E)}$ de 1:6 para 1:12 que, em baixas temperaturas ($140 \text{ }^\circ\text{C}$), apresentou efeito negativo de 10,1 p.p. a 2% de catalisador e de 7,5 p.p. a 10% de catalisador, o que está de acordo com o efeito negativo de primeira ordem para $RM_{(O:E)}$ ($3,0 \pm 0,1 \%$). O contrário ocorre em altas temperaturas ($180 \text{ }^\circ\text{C}$), onde o aumento da $RM_{(O:E)}$ de 1:6 para 1:12 proporciona um discreto efeito positivo de 4,3 p.p. a 2% de catalisador e de 1,2 p.p. a 10% de catalisador, em concordância ao efeito positivo de primeira ordem da interação de temperatura x $RM_{(O:E)}$ ($5,8 \pm 0,1 \%$).

FIGURA 5.31 – DIAGRAMA DAS CONVERÇÕES OBTIDAS PARA ESTERIFICAÇÃO DO PF 2³.



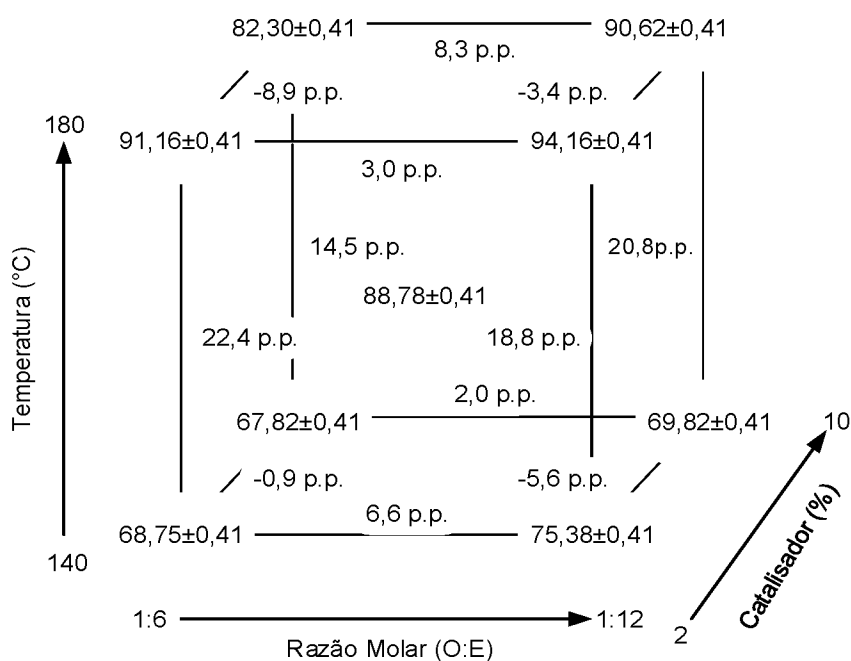
FONTE: o autor.

LEGENDA: p.p – pontos percentuais. O:E – razão molar óleo:etanol. Os valores obtidos para extensão planejada em estrela foram retirados para melhor visualização.

O aumento da concentração de catalisador de 2 para 10% exerceu um efeito positivo sobre a taxa de conversão em baixas temperaturas ($140 \text{ }^\circ\text{C}$) de 26,4 p.p. a $RM_{(O:E)}$ 1:6 e de 29,1 p.p. a $RM_{(O:E)}$ 1:12. Igualmente, o mesmo efeito positivo foi evidenciado em altas temperaturas ($180 \text{ }^\circ\text{C}$) onde o aumento da concentração de catalisador de 2 para 10% exerceu uma discreta taxa de conversão de 4,5 p.p. a $RM_{(O:E)}$ 1:6 e de 1,4 p.p. a $RM_{(O:E)}$ 1:12, em concordância ao efeito positivo de primeira ordem para a concentração de catalisador ($17,8 \pm 0,1 \%$). A melhor condição obtida foi a $180 \text{ }^\circ\text{C}$, razão molar óleo:etanol 1:12 e 10 % de catalisador.

Os valores para conversão por transesterificação foram determinados subtraindo o teor de ésteres obtidos a partir da esterificação do teor de ésteres totais e os resultados são apresentados na FIGURA 5.32. Pode-se observar na FIGURA 5.32 que, ao se manter a temperatura em 140 °C e aumentar a $RM_{(O:E)}$ de 1:6 para 1:12 o resultado foi um pequeno aumento na conversão de 6,6 p.p. a 2% de catalisador e de 2,0 p.p. a 10% de catalisador. Resultado semelhante foi obtido em altas temperaturas (180 °C) com aumento na conversão de 3,0 p.p. a 2% de catalisador e de 8,3 p.p. a 10% de catalisador, o que está de acordo com o efeito de primeira ordem desta variável ($RM_{(O:E)}$), que foi de $1,8 \pm 0,2 \%$. Por outro lado, com o aumento da concentração do catalisador de 2 para 10% em temperaturas baixas (140 °C), efeito negativo na conversão foi observado, com decréscimo de 0,9 p.p. a $RM_{(O:E)}$ de 1:6 e de 5,6 a $RM_{(O:E)}$ de 1:12.

FIGURA 5.32 – DIAGRAMA DAS CONVERÇÕES OBTIDAS PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DO PF 2³.



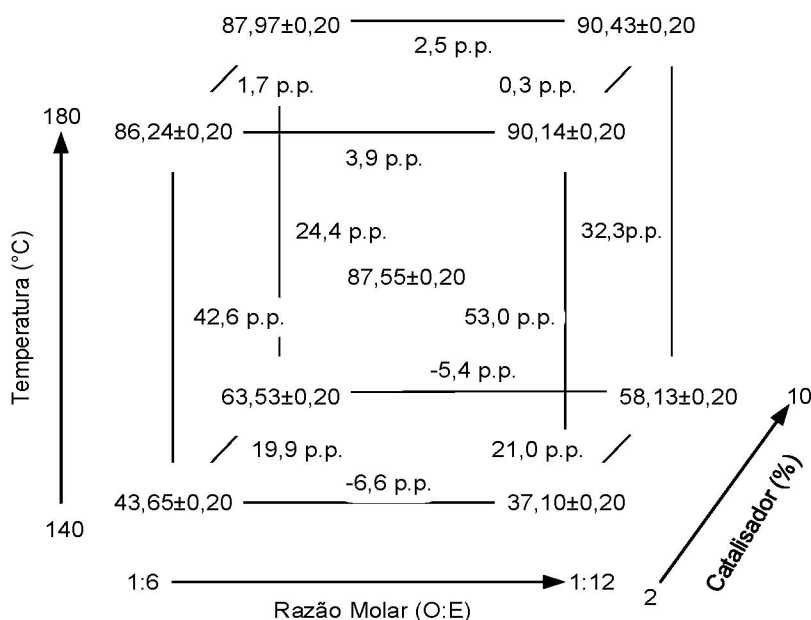
FONTE: o autor.

LEGENDA: p.p – pontos percentuais. O:E – razão molar óleo:etanol. Os valores obtidos para extensão planejamento em estrela foram retirados para melhor visualização.

Similarmente, quando a temperatura foi fixada em 180 °C, o efeito negativo se manteve, com decréscimo de 8,9 p.p. a $RM_{(O:E)}$ de 1:6 e de 3,4 a $RM_{(O:E)}$ de 1:12, este decréscimo é atribuído ao efeito negativo e significativo de segunda ordem de $4,3 \pm 0,3 \%$. Em contrapartida, o acréscimo da temperatura de 140 para 180 °C proporcionou efeitos positivos significativos na conversão de 22,4 p.p. e de 14,5 p.p. em baixas $RM_{(O:E)}$ (1:6) para as concentrações de catalisador de 2 e 10%,

respectivamente. O mesmo comportamento foi evidenciado em altas $RM_{(O:E)}$ (1:12) com ganhos de 18,8 p.p. e 20,8 p.p. para as concentrações de catalisador de 2 e 10%, respectivamente, em comum acordo com o efeito de primeira ordem desta variável, que foi de $18,4 \pm 0,2$ %. A melhor condição obtida foi a 180 °C, razão molar óleo:etanol 1:12 e 2 % de catalisador.

Do mesmo modo que as FIGURAS 5.31 e 5.32 exibem as conversões para esterificação e transesterificação, a FIGURA 5.33 expõe os resultados obtidos para conversão total. Assim, foi possível visualizar que, em baixas temperaturas (140 °C), o aumento na concentração de catalisador de 2 para 10% resultou em acréscimo no rendimento de 19,9 p.p. a $RM_{(O:E)}$ de 1:6 e de 21,0 p.p. para a $RM_{(O:E)}$ de 1:12, o que está de acordo com o efeito positivo de primeira ordem para esta variável ($13,8 \pm 0,1$ %). Já em altas temperaturas (180 °C) o efeito da variação na concentração de catalisador não foi tão significativo e resultou em um acréscimo de 1,7 p.p. a $RM_{(O:E)}$ de 1:6 e de apenas 0,3 p.p. para a $RM_{(O:E)}$ de 1:12. Essa queda no aumento é atribuída ao efeito negativo de segunda ordem desta variável, que foi de $10,5 \pm 0,2$ %. A queda no rendimento também foi verificada quando a $RM_{(O:E)}$ acresce de 1:6 para 1:12 proporcionada pelo efeito negativo exercido por esta variável tanto de primeira quanto segunda ordem, cujo os valores foram de $1,6 \pm 0,1$ % e de $4,0 \pm 0,2$, respectivamente. As quedas nos rendimentos proporcionadas pelo efeito negativo da variável a baixas temperaturas (140 °C) foram de 6,6 e 5,4 p.p. para as concentrações de catalisador de 2 e 10%, respectivamente. Um discreto efeito, mas positivo, foi observado em altas temperaturas (190 °C) com aumento nos rendimentos de 3,9 e 2,5 p.p. para as concentrações de catalisador de 2 e 10%, respectivamente. Esse aumento é atribuído ao efeito de primeira ordem proporcionados pela interação entre a temperatura e razão molar, que foi de $4,6 \pm 0,2$. Efeitos significativos foram observados com o aumento da temperatura de 140 para 180 °C, com acréscimo de rendimento, em baixas concentrações de catalisador (2%), na ordem de 42,6 e 53,0 p.p. a $RM_{(O:E)}$ de 1:6 e 1:12, respectivamente. Efeito semelhante é observado em altas concentrações de catalisador (10%) com acréscimos de 24,4 e 32,3 p.p. nos rendimentos a $RM_{(O:E)}$ de 1:6 e 1:12, respectivamente, de acordo com o efeito positivo de primeira ordem desta variável, que foi de $36,5 \pm 0,3$ %. A melhor condição obtida foi a 180 °C, razão molar óleo:etanol 1:12 e 10 % de catalisador.

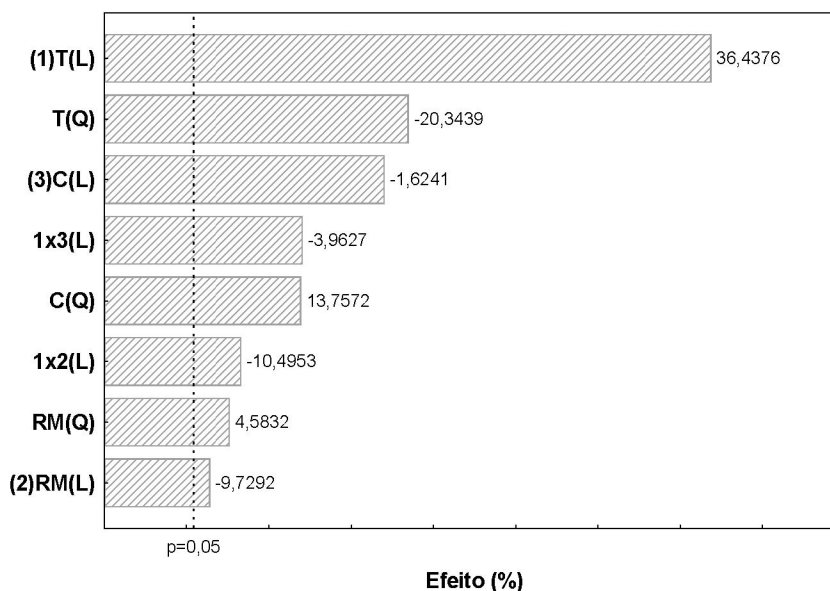
FIGURA 5.33 – DIAGRAMA PARA CONVERSÃO TOTAL DO PF 2³.

FONTE: o autor.

LEGENDA: p.p – pontos percentuais. O:E – razão molar óleo:etanol. Os valores obtidos para extensão planejamento em estrela foram retirados para melhor visualização.

Os efeitos das interações entre as variáveis são demonstrados na FIGURA 5.34. Nota-se que a temperatura é a variável que exerceu maior influência sobre as conversões por esterificação e transesterificação, seja de forma positiva (primeira ordem) ou negativa (segunda ordem). O mesmo efeito na conversão provocado pela temperatura será mostrado mais adiante, neste trabalho.

FIGURA 5.34 – EFEITOS DAS INTERAÇÕES DA TEMPERATURA, RAZÃO MOLAR ÓLEO:ETANOL E CATALISADOR SOBRE A CONVERSÃO TOTAL EM MONOÉSTERES ETÍLICOS.



FONTE: o autor.

LEGENDA: Cat – Catalisador. RM – Razão molar óleo:etanol. Tempo – Temperatura. Q – Efeito

quadrático. L – Efeito linear.

A partir das respostas obtidas no PF 2³ com projeção estrela (TABELA 5.16) e, adequando-se essas respostas ao modelo quadrático, foram obtidas as seguintes equações, referentes a esterificação (Equação 5.2), à transesterificação (Equação 5.3) e à conversão total (Equação 5.4),

$$E = - 927,725 + 11,021.T - 0,031.T^2 - 2,631.RM - 0,310.RM^2 + 19,443.CAT - 0,404.CAT^2 + 0,048.T.RM - 0,077*T.CAT \quad (5.2)$$

$$TE = - 242,132 + 3,776.T - 0,011.T^2 - 4,058.RM - 0,028.CAT^2 + 0,026.T.RM + 0,021.RM.CAT \quad (5.3)$$

$$CT = - 751,300 + 9,070.T - 0,025.T^2 - 2,419.RM - 0,220.RM^2 + 13,385.CAT - 0,328.CAT^2 + 0,038.T.RM - 0,061*T.CAT \quad (5.4)$$

sendo E é a esterificação, TE a transesterificação, CT a conversão total, T a temperatura, RM a razão molar (óleo:etanol) e CAT a quantidade de catalisador em relação a quantidade de material graxo empregado na reação.

Os coeficientes da interação entre Razão Molar versus Catalisador (Equações 5.2 e 5.4), quadrático da Razão Molar, linear do catalisador e a interação entre Temperatura vs Catalisador (Equação 5.3) foram desprezados dos modelos por não apresentarem efeitos significativos, pois exibiram valores de p maiores que 0,05 ($p > 0,05$, com 95% de confiança).

Os modelos foram analisados por meio de teste F de Fisher e os resultados obtidos encontram-se nas TABELAS 5.17, 5.18 e 5.19, a análise do Teste F demonstrou que os modelo de regressão para a transesterificação não foi significativo, visto que, o valor calculado (F) (1,37) é inferior ao F_{tab} (3,22), com 95 % de confiança, apresentando um coeficiente de determinação R^2 igual a 0,4517 (45,17%) e máxima variância explicada de 0,1228 (12,28 %). A explicação para falta de ajuste do modelo, de acordo com Ramos et al. (2015), é devido ao equilíbrio atingido pelo sistema em todas as condições testadas.

TABELA 5.17 – ANOVA OBTIDA UTILIZANDO COMO RESPOSTA A CONVERSÃO OBTIDA PARA A ESTERIFICAÇÃO.

Fonte	SQ	GL	QM	F	F_{tab}
Regressão	8296,10	8	1033,64	329,70	3,44
Resíduos	25,08	8	3,14		
Falta de Ajuste	24,63	6	4,10	18,04	19,33
Erro Puro	0,45	2	0,23		
Total	8294,18	16			

FONTE: o autor.

LEGENDA: SQ – Soma dos quadrados. GL – Graus de liberdade. QM – Quadrados médios. $R^2 = 0,9922$ e $\%Var = 0,9844$.

TABELA 5.18 – ANOVA OBTIDA UTILIZANDO COMO RESPOSTA A CONVERSÃO OBTIDA PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO.

Fonte	SQ	GL	QM	F	F _{tab}
Regressão	1192,66	6	198,78	1,37	3,22
Resíduos	1447,57	10	144,76		
Falta de Ajuste	1447,23	8	180,90	1051,76	19,37
Erro Puro	0,34	2	0,17		
Total	2640,23	16			

FONTE: o autor.

LEGENDA: SQ – Soma dos quadrados. GL – Graus de liberdade. QM – Quadrados médios. $R^2 = 0,4517$ e $\%Var = 0,1228$.

TABELA 5.19 – ANOVA OBTIDA UTILIZANDO COMO RESPOSTA PARA A CONVERSÃO TOTAL.

Fonte	SQ	GL	QM	F	F _{tab}
Regressão	5628,86	8	703,61	168,26	3,44
Resíduos	33,45	8	4,18		
Falta de Ajuste	32,88	6	5,48	19,03	19,33
Erro Puro	0,58	2	0,29		
Total	5662,31	16			

FONTE: o autor.

LEGENDA: SQ – Soma dos quadrados. GL – Graus de liberdade. QM – Quadrados médios. $R^2 = 0,9825$ e $\%Var = 0,9651$.

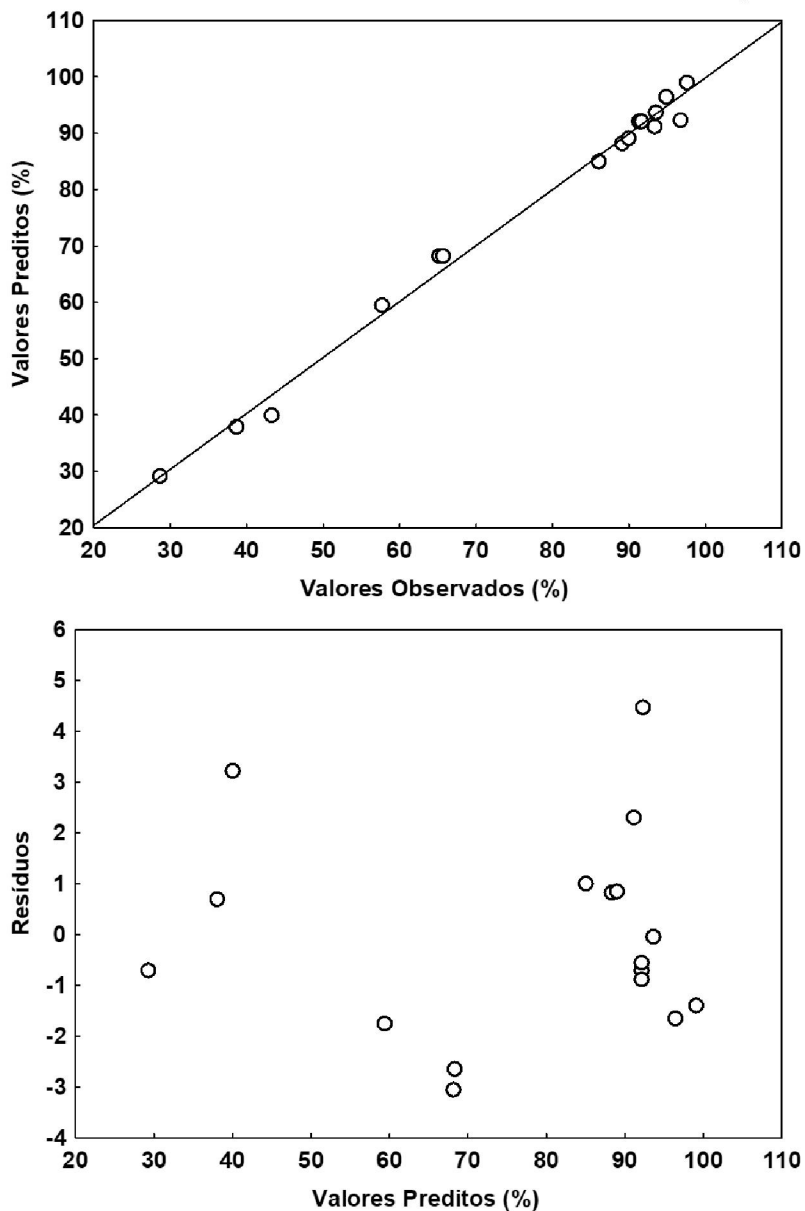
Os altos valores de F calculados para a regressão e os baixos valores da falta de ajuste em relação ao F_{tab} demonstram que existem uma tendência nos modelos propostos para esterificação e conversão total, fato mais uma vez explicado pelos altos valores de R^2 (99 e 98%, respectivamente) e de máximas variâncias explicadas ($\%Var$) de 98 e 97%, respectivamente.

A qualidade dos ajustes dos modelos, também foi verificada por meio da resposta prevista versus a resposta experimental (FIGURAS 5.35 e 5.36), sendo possível verificar-se que há uma boa concordância entre as respostas experimentais e as previstas pelos modelos, confirmando assim o ajuste dos modelos propostos. Outro parâmetro observado foi o gráfico de resíduos versus valores preditos, uma vez que, se os resíduos se apresentam de forma aleatória, ou seja, homocedásticos, as hipóteses dos resíduos são satisfatórias, podendo-se concluir que os resíduos dos modelos ajustados seguem uma distribuição normal sem tendência.

Os gráficos de contorno (curvas em nível) obtidos entre duas variáveis, mantendo a terceira variável fixa no ponto central do planejamento (temperatura de 160 °C, razão molar óleo:etanol 1:9 e 6% de catalisador em reação a massa de óleo), estão representados nas FIGURAS 5.37, 5.38 e 5.39. Observa-se uma ampla

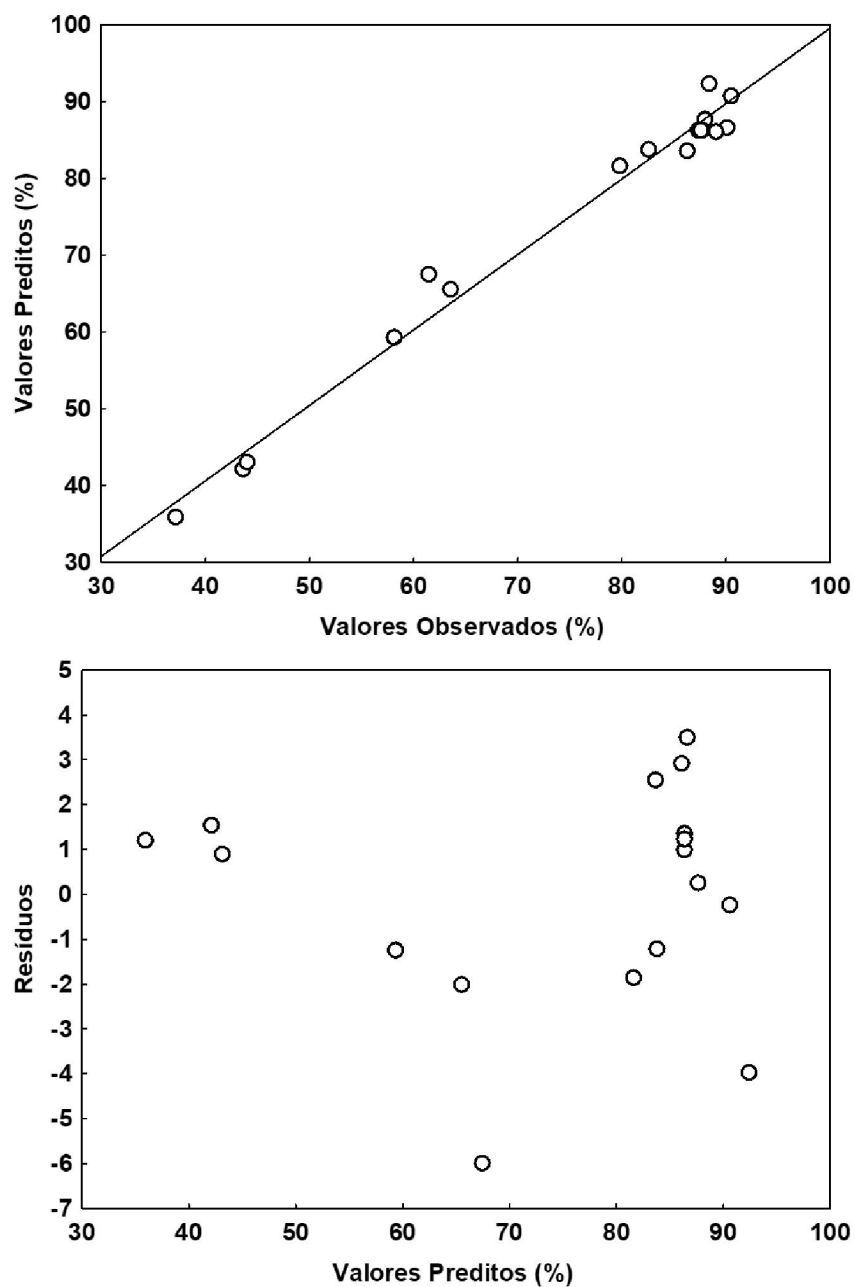
região onde as várias combinações entre temperatura, razão molar (óleo:etanol) e catalisador possibilitaram conversões elevadas em monoésteres etílicos. Nota-se que nas regiões ótimas, as maiores conversões estão associadas a um ajuste entre estas variáveis, além de um equilíbrio entre estas.

FIGURA 5.35 – DIAGRAMA DE VALORES PREDITOS X OBSERVADOS E DIAGRAMA DE RESÍDUOS X VALORES PREDITOS PARA ESTERIFICAÇÃO.



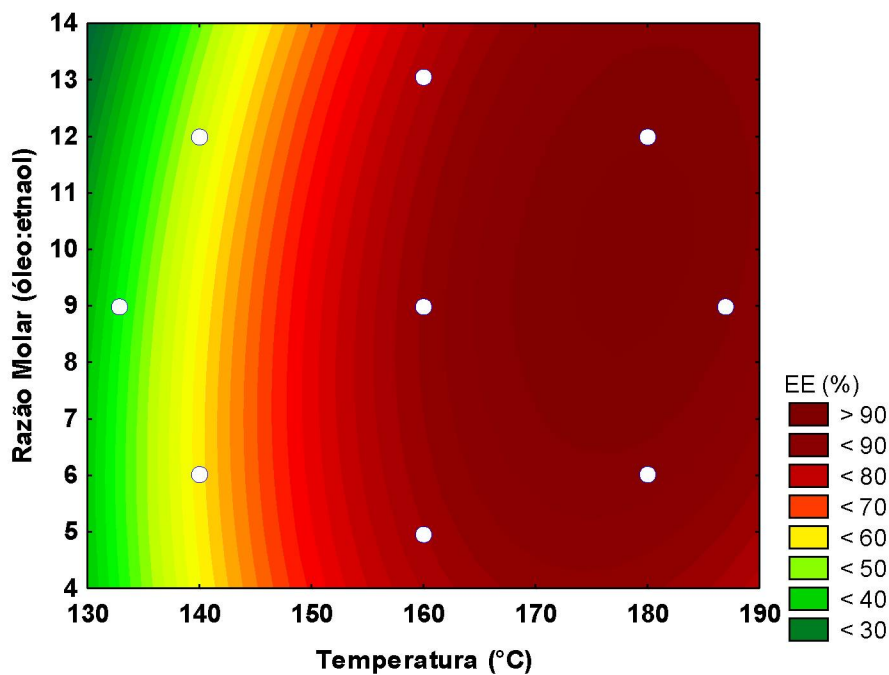
FONTE: o autor.

FIGURA 5.36 – DIAGRAMA DE VALORES PREDITOS X OBSERVADOS E DIAGRAMA DE RESÍDUOS X VALORES PREDITOS PARA CONVERSÃO TOTAL.



FONTE: o autor.

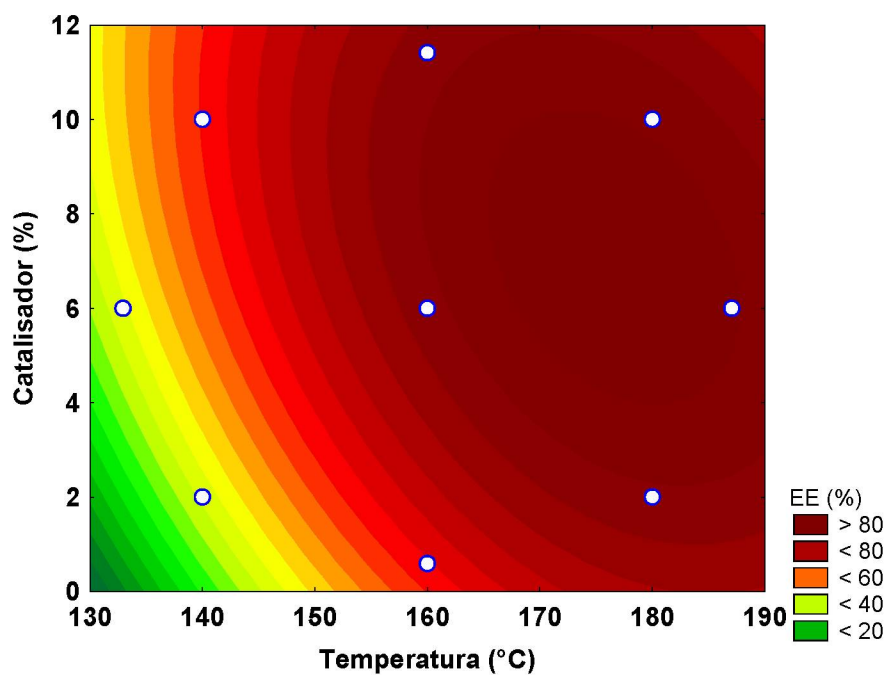
FIGURA 5.37 – GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE TEMPERATURA VS RAZÃO MOLAR (CATALISADOR FIXO EM 6%) OBTIDOS PARA ÉSTERES ETÍLICOS (EE) EM RELAÇÃO ÀS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PF.



FONTE: o autor.

LEGENDA: ○ pontos experimentais.

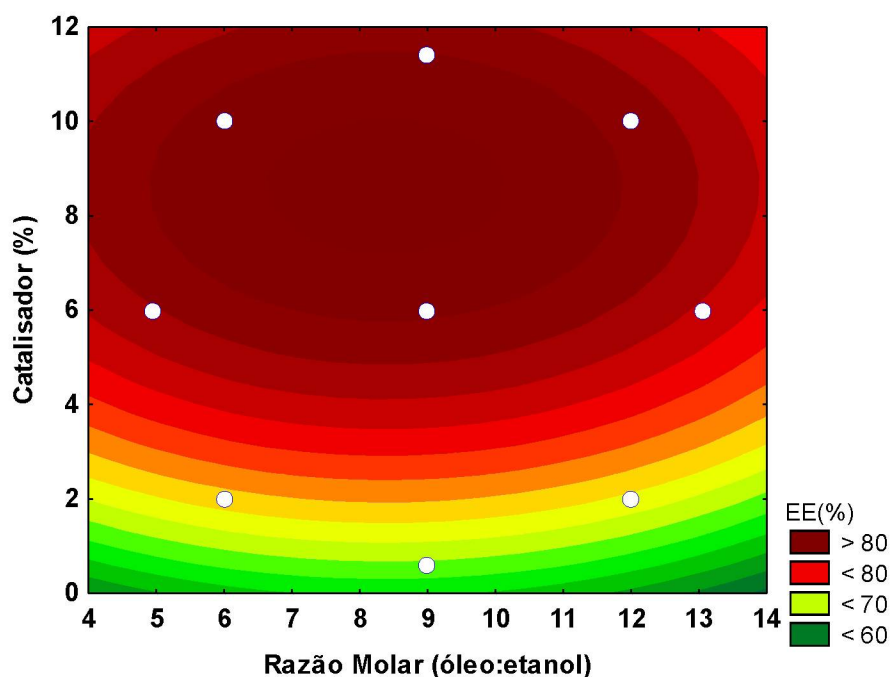
FIGURA 5.38 – GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE TEMPERATURA VS CATALISADOR (RAZÃO MOLAR FIXA EM 1:9) OBTIDOS PARA ÉSTERES ETÍLICOS (EE) EM RELAÇÃO ÀS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PF.



FONTE: o autor.

LEGENDA: ○ pontos experimentais.

FIGURA 5.39 – GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE RAZÃO MOLAR VS CATALISADOR (TEMPERATURA FIXA EM 160 °C) OBTIDOS PARA ÉSTERES ETÍLICOS (EE) EM RELAÇÃO ÀS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PF.



FONTE: o autor.

LEGENDA: ○ pontos experimentais.

5.12. ÍNDICE DE PERÓXIDO DOS MONOÉSTERES ETÍLICOS

Com o intuito de avaliar a estabilidade do óleo frente as elevadas temperaturas empregadas nas reações simultâneas de esterificação e transesterificação do óleo hidrolisado, foram realizados testes antes e após as reações e os resultados são apresentados na TABELA 5.20.

Observou-se um aumento no índice de peróxido (IP) com o tempo de exposição do óleo hidrolisado em todas condições empregadas. Além disso, foi constatado um acréscimo no IP com o aumento da temperatura. Isso ocorre em óleos que apresentam ácidos graxos insaturados, como o óleo de palma (aproximadamente 45%) que, em contato com o ar e com o aumento da temperatura, são susceptíveis a reações de polimerização e oxidação, que formam compostos por vezes indesejáveis como os hidroperóxidos (FIGURA 5.12), que são instáveis e se decompõem facilmente em produtos secundários como aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos (POULLI et al., 2009) e resultam em alterações

na cor, produção de compostos voláteis responsáveis pela formação de sabores e odores desagradáveis.

TABELA 5.20 – ÍNDICE DE PERÓXIDO DOS MONOESTERES ETÍLICOS OBTIDOS A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÕES SIMULTÂNEAS DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO.

Condições Exp.	T (°C)	RM (óleo:etanol)	Cat (%)	Índice de Peróxido (meq kg ⁻¹)		
				0 (min)	120 (min)	240 (min)
OPH	-	-	-	13,3±0,5	-	-
CET1	140	1:12	10	14,9±0,1	18,4±0,2	22,4±0,3
CET2	160	1:12	10	15,0±0,2	18,9±0,2	22,1±0,4
CET3	178	1:10,11	6,98	15,3±0,2	19,3±0,3	23,8±0,3
CET4	180	1:12	2	15,7±0,4	20,0±0,4	23,7±0,3
CET5	180	1:12	10	15,6±0,4	20,2±0,4	23,5±0,4
CET6	180	1:6	10	15,7±0,4	19,9±0,5	23,8±0,3
CET7	140	1:12	-	14,7±0,3	18,0±0,3	21,9±0,4
CET8	160	1:12	-	14,9±0,3	18,7±0,2	21,8±0,4
CET9	178	1:10,11	-	15,4±0,3	18,9±0,4	23,1±0,3
CET10	180	1:12	-	15,5±0,3	19,9±0,3	23,8±0,3
CET11	180	1:6	-	15,6±0,4	19,5±0,5	24,0±0,5
CT12	180	1:12	10	2,3±0,3	4,9±0,5	6,8±0,4
CT13	180	1:12	10	2,8±0,2	5,3±0,3	6,9±0,3

FONTE: o autor

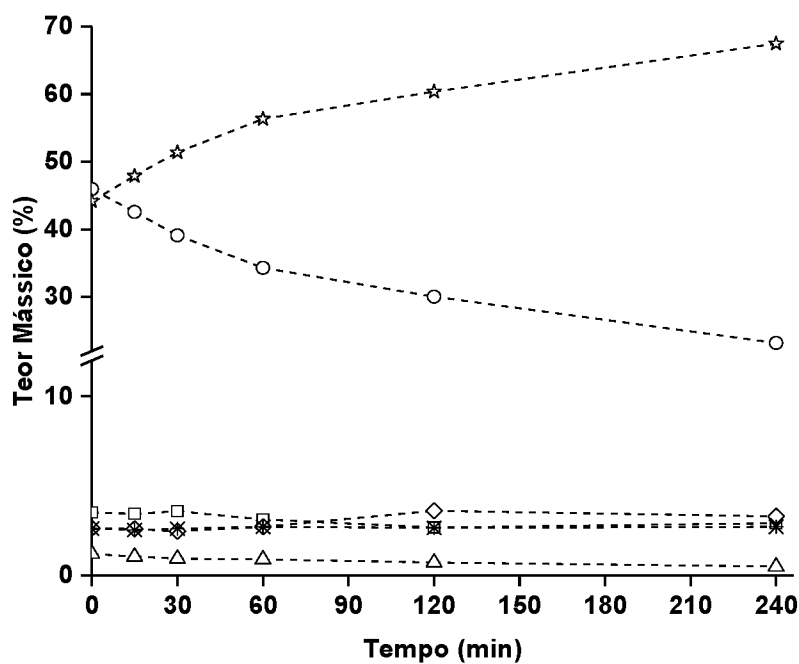
LEGENDA: T: temperatura. RM: razão molar. Cat: catalisador.

5.13. ESTUDO CINÉTICO DA ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO

As cinéticas foram realizadas a partir das melhores respostas para conversão total em monoésteres etílicos obtidas no PF 2³ com projeção estrela (TABELA 5.16), bem como, na condição ótima descrita pelo modelo obtido, ou seja, a temperatura de 178°C, razão molar óleo:etanol 1:10,1 e 6,9 % de catalisador. Variações na temperatura, razão molar e concentração de catalisador foram realizadas. Além disso, foi levado em consideração a transferência de calor entre o vaso do reator e o fluido desde o início ao fim da reação.

Nas FIGURAS 5.40 a 5.45 são apresentadas as cinéticas de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de palma hidrolisado catalisadas por EZCom. É possível verificar que a medida em que a temperatura aumenta o teor de monoésteres etílicos (EE) também aumenta e, como consequência, o tempo de reação é reduzido. Como exemplo, ao se observar as FIGURA 5.40 e 5.41 FIGURA 5.41, o aumento de 20 °C na temperatura de reação conduz a uma redução de aproximadamente 180 min no tempo de reação, para se obter o mesmo teor em EE (aproximadamente 67 %).

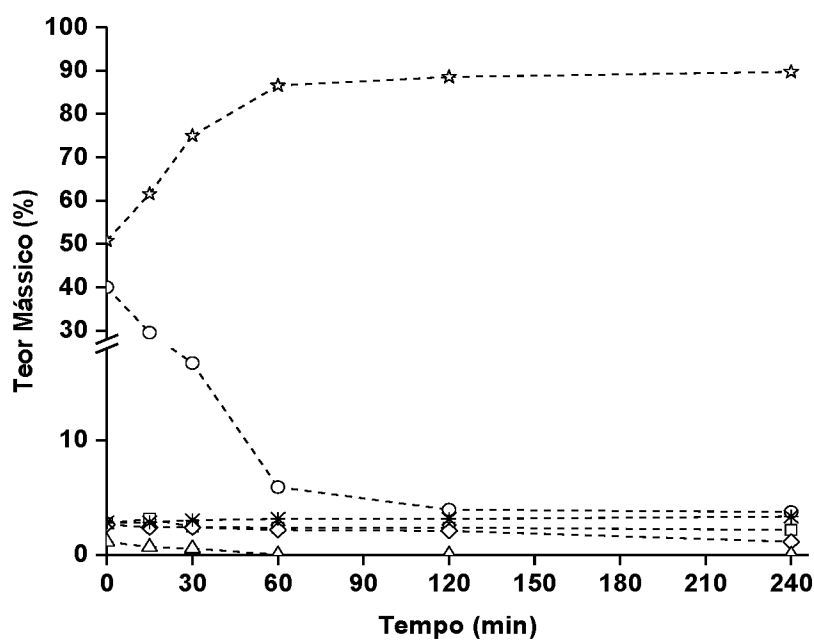
FIGURA 5.40 – CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T=140 °C, RM=1:12 E CAT=10%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY; ☆ EE.

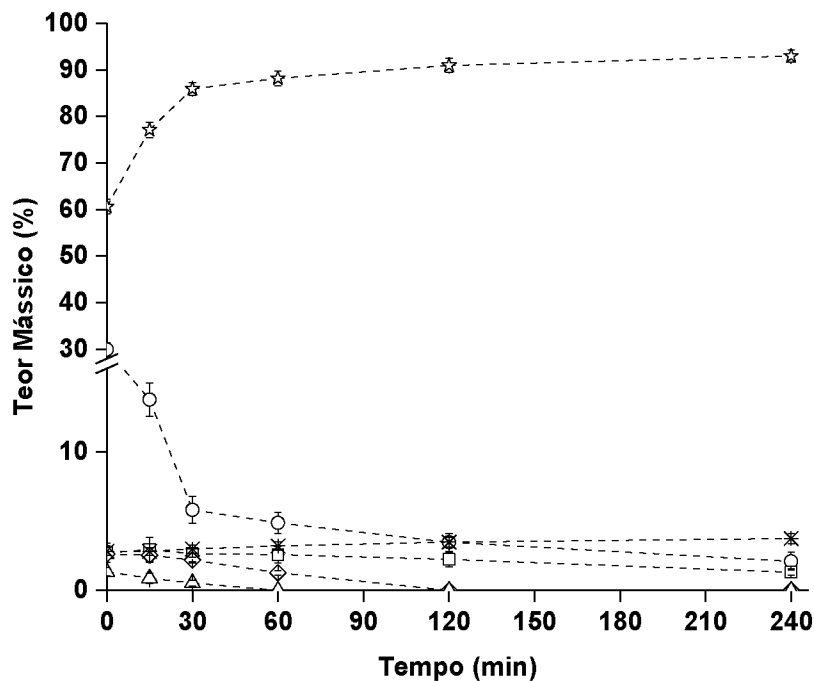
FIGURA 5.41 – CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T=160 °C, RM=1:12 E CAT=10%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY; ☆ EE.

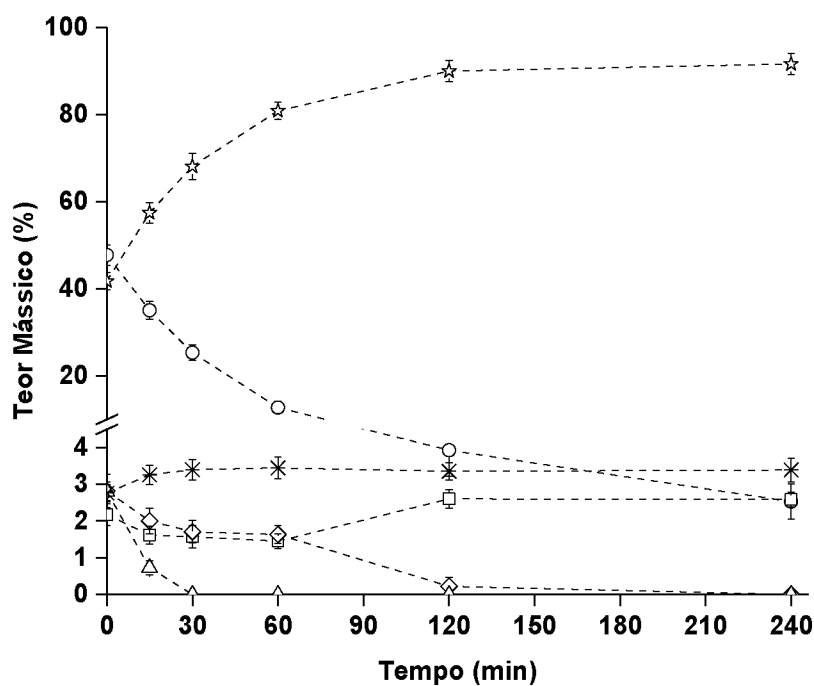
FIGURA 5.42 – CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T=178 °C, RM=1:10,11 E CAT=6,98%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY; ☆ EE.

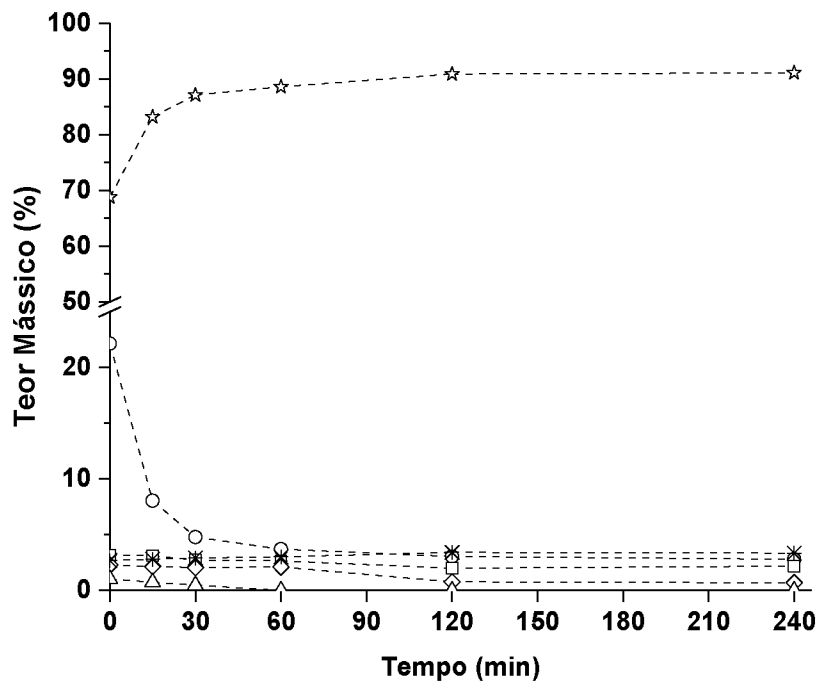
FIGURA 5.43 – CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T=180 °C, RM=1:12 E CAT=2%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY; ☆ EE.

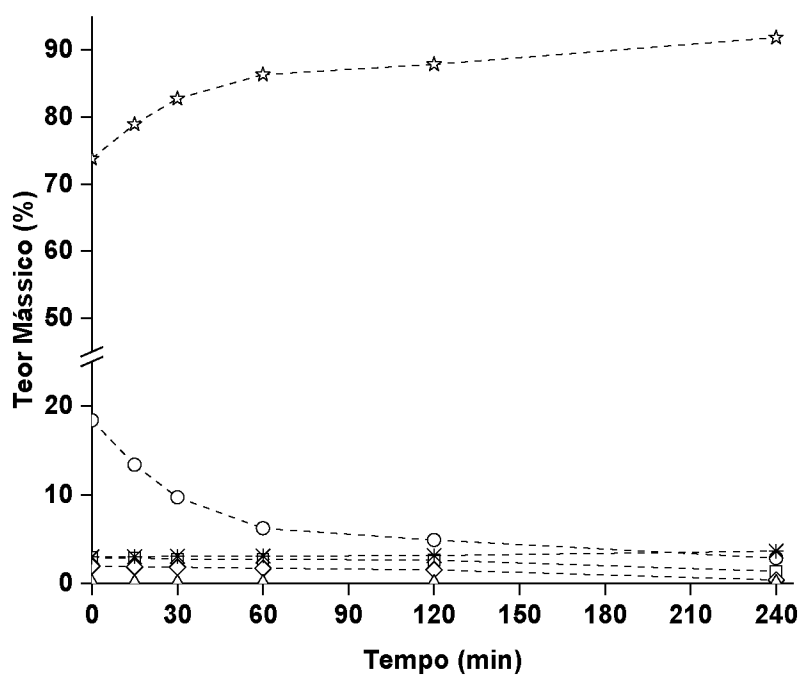
FIGURA 5.44 – CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T=180 °C, RM=1:12 E CAT=10%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY; ☆ EE.

FIGURA 5.45 – CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T=180 °C, RM=1:6 E CAT=10%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY; ☆ EE.

Em todas as cinéticas de esterificação e transesterificação simultâneas, com temperaturas acima de 160 °C, o equilíbrio em EE foi estabelecido após 1 h, em que os ganhos subsequentes, com mais 180 min de reação, são de no máximo 11 p.p. (FIGURA 5.43). Com exceção as cinéticas apresentadas nas FIGURAS 5.42 e 5.43, em que o equilíbrio é alcançado após 30 min. Além disso, o consumo de AGL segue o mesmo comportamento dos EE e, após 60 min, o decréscimo é de no máximo 11 p.p.

Os teores de MAG, DAG e TAG permaneceram inferiores a 5% em todas as cinéticas realizadas. Em baixas temperaturas (140 °C) o equilíbrio entre estes componentes é atingido rapidamente, conforme apresentado na FIGURA 5.40. O aumento da temperatura favorece o consumo de TAG e DAG e, em algumas cinéticas, como as apresentadas nas FIGURAS 5.41 a 5.43, são completamente consumidos entre 60 e 120 min de reação. Já o teor de MAG apresenta um leve aumento em todos os casos, dado que é um produto de pelo menos duas reações consecutivas, seja por transesterificação ou por hidrólise, em que o TAG é convertido em DAG e esse último, convertido em MAG.

Teores acima de 90% em EE foram obtidos nas cinéticas em que as condições empregadas foram de temperatura acima de 178 °C, razão molar óleo:etanol 1:10 e percentual de catalisador de 6 %, demonstradas nas FIGURAS 5.37, 5.38 e 5.39, após 2 h. As FIGURAS 5.42 e 5.43, apresentam essas condições e, em especial a FIGURA 5.42, retrata a condição determinada como ótima pelo PF 2³.

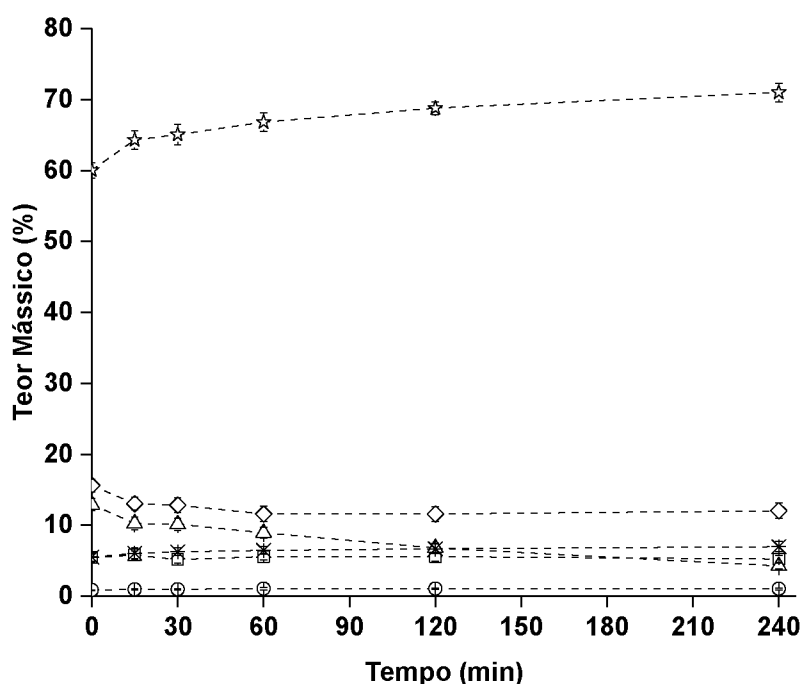
A influência da razão molar óleo:etanol nas conversões em EE foram mínimas, como verificado nas FIGURAS 5.44 e 5.45, em que o aumento da $RM_{(O:E)}$ de 1:6 para 1:12 propiciou um acréscimo em EE de apenas 2,0 p.p., quando a reação atinge o equilíbrio (1 h). Esse baixo rendimento está de acordo com os resultados obtidos na FIGURA 5.33 para condições de temperatura 180 °C, 10% de catalisador e variação da razão molar.

Ensaio cinéticos na ausência do catalisador EZCom foram realizados nas mesmas condições em que o sólido catalítico esteve presente e os resultados são apresentados nas FIGURAS A1-15 a 19 (Apêndice 1 – Pág. 184). Em nenhuma das condições empregadas o equilíbrio dos EE foi atingido e o maior teor obtido foi de 79%, em EE após 4 h. O mesmo teor foi obtido na presença do EZCom próximos a 0,5 h, o que comprova a eficiência do catalisador na redução significativa do

tempo de reação quando presente, nas mesmas condições avaliadas (temperatura de 180 °C, RM_(óleo:etanol) 1:12 e 10% de catalisador). A explicação para a redução no tempo de reação está no aumento no caráter eletrofílico do carbono carbonílico, como já demonstrado anteriormente na FIGURA 5.11, que propicia o ataque nucleofílico pelo etanol.

Dados cinéticos de transesterificação do OPR também foram obtidos e os resultados são apresentados nas FIGURAS 5.46 e 5.47. As condições empregadas foram de temperatura a 180 °C, a RM_(óleo:etanol) de 1:12 e o percentual de catalisador foi de 10% em relação a massa do óleo. A FIGURA 5.46 representa a reação realizada com etanol anidro e a FIGURA 5.47 a reação realizada com etanol 95%. O teor de EE após 240 min em ambos foi de aproximadamente 72% e a diferença nas conversões ocorrem nas primeiras 120 min de reação. Essa diferença é atribuída ao processo de hidrólise do TAG que ocorre na presença de pelo mesmo 5% de água de 4.5 p.p. no teor de AGL quando a temperatura de reação foi atingida (acidez inicial do OPR é de 0,30%), como evidenciado na FIGURA 5.47.

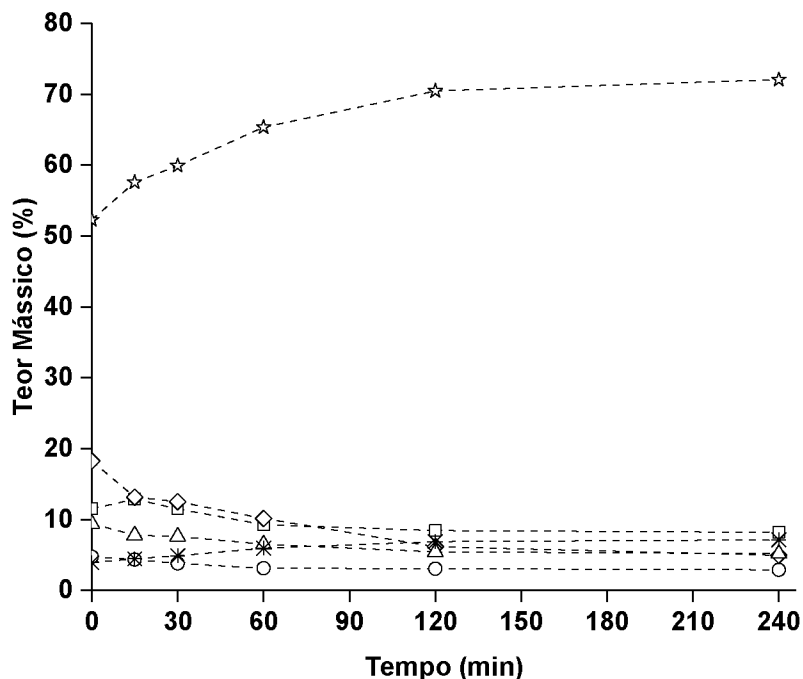
FIGURA 5.46 – CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA REFINADO A T=180 °C, RM=1:12 E CAT=10% (ETANOL 99,5%).



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY; ☆ EE.

FIGURA 5.47 – CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA REFINADO A $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RM}=1:12$ E $\text{CAT}=10\%$ (ETANOL 95%).



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY; ☆ EE.

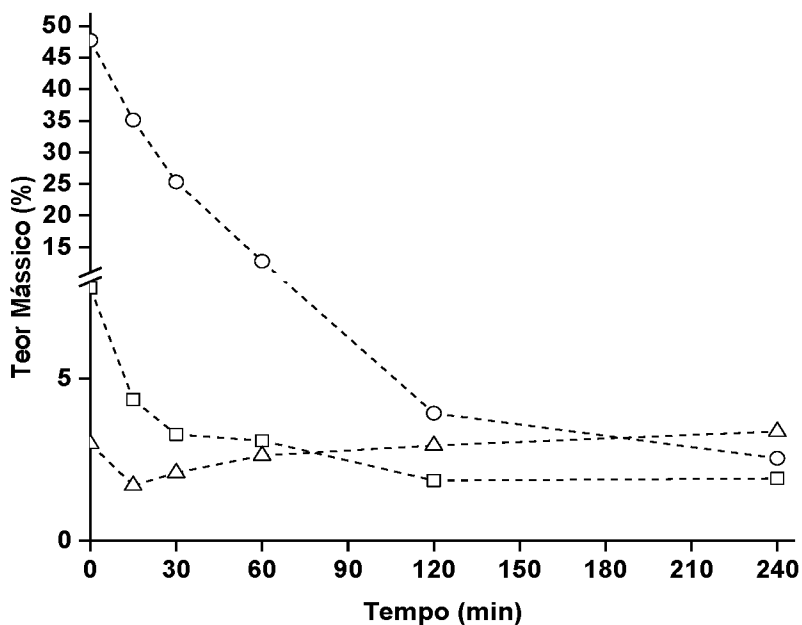
Observa-se que as reações com óleo que apresentam altos índices de acidez, como, por exemplo, o óleo de palma hidrolisado, a conversão em EE é mais rápida quando comparada com a transesterificação do óleo de palma refinado. Essa rapidez é atribuída à cinética de esterificação de ácidos graxos ser mais favorecida que a cinética de transesterificação e que tende ao equilíbrio após 60 min de reação. Por outro lado, a presença da água leva a hidrólise dos acilglicerídeos (MAG, DAG e TAG) presentes no meio, aumentando o conteúdo de AGL e, conseqüentemente, favorece a esterificação. Porém, a presença da água hidrolisa, do mesmo modo, os EE e faz com que o equilíbrio da reação seja atingido.

5.14. EFEITO DA ÁGUA PROVENIENTE DA ESTERIFICAÇÃO NAS REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICAS

A presença de água nas cinéticas realizadas (item 5.13) foram determinadas de acordo com a metodologia descrita no item 4.15 e os resultados obtidos são mostrados nas FIGURAS 5.48, 5.49 e 5.50. As FIGURAS 5.48 e 5.49

correspondem às cinéticas realizadas nas mesmas condições de temperatura, RM, na presença e na ausência de catalisador.

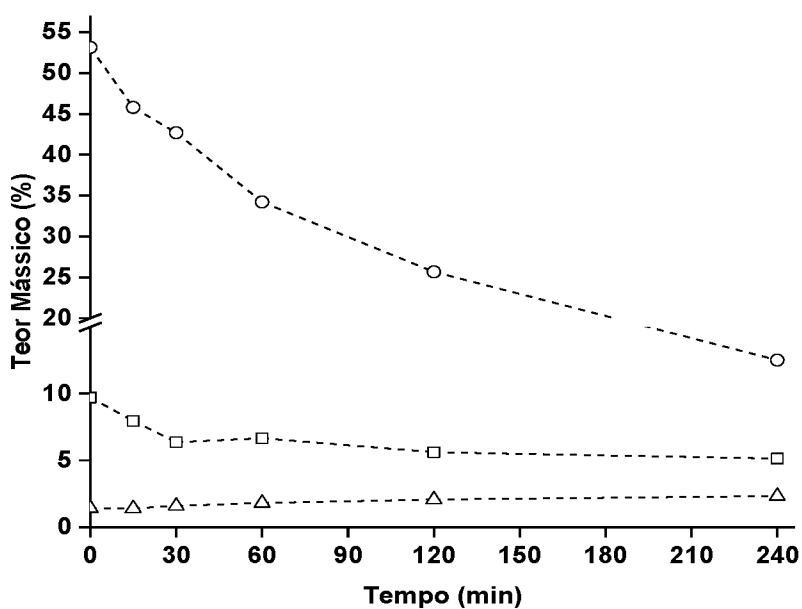
FIGURA 5.48 – MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RM}=1:12$ E $\text{CAT}=2\%$.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; □ (TAG+DAG+MAG); △ H₂O.

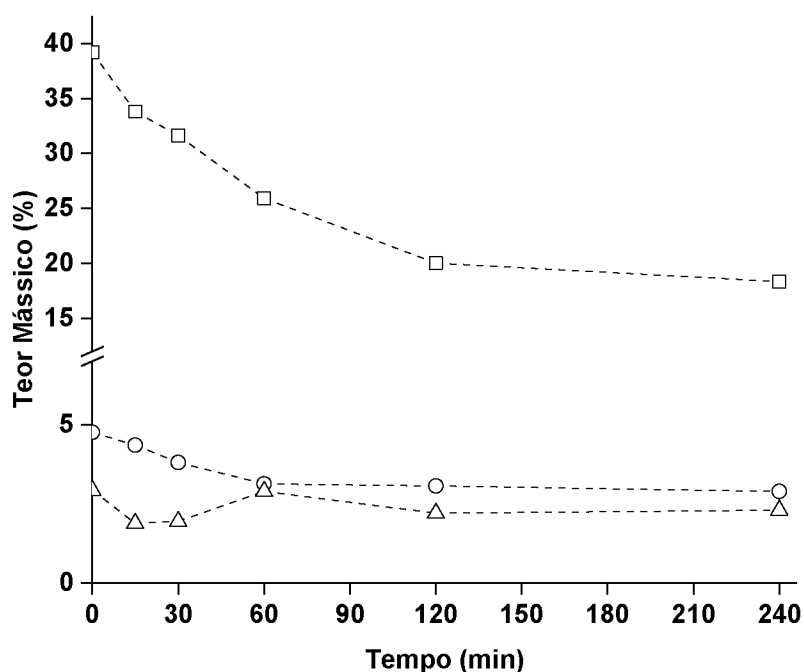
FIGURA 5.49 – MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ E $\text{RM}=1:12$, SEM CATALISADOR.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; □ (TAG+DAG+MAG); △ H₂O.

FIGURA 5.50 – MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA REFINADO A T=180 °C, RM=1:12 E CAT=10% (ETANOL 95%).



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; □ (TAG+DAG+MAG); △ H₂O.

O teor de água no início das reações era de aproximadamente $0,82 \pm 0,04\%$, oriundos das matérias-primas utilizadas (0,60% etanol e 0,22% óleo hidrolisado). Observa-se, na FIGURA 5.48 e no tempo 0 h, que esse valor passou a aproximadamente 4%, ou seja, apresentou um aumento de 3,2 p.p. Esse aumento foi atribuído à reação de esterificação, em que a água é um coproduto, que ocorreu no período de aquecimento do vaso de reação. Em seguida, verificou-se uma queda no conteúdo de água (15 min) próximo a 1,5 p.p. que foi atribuída à hidrólise dos acilglicerídeos (TAG, DAG e MAG) ou dos EE formados, uma vez que o EZCom também atua como catalisador na hidrólise de óleo e gorduras, como já demonstrado neste trabalho. Após 15 min, o teor de água aumentou novamente proporcionado pelas reações de esterificação.

O mesmo comportamento foi observado na FIGURA 5.50, com a transesterificação do óleo de palma refinado com etanol 95%. Inicialmente, o teor de água era de 5,25 % (5 % do etanol e 0,25 % do OPR) e o teor de AGL era de 0,3 %. Notou-se que no tempo 0 h, o teor de AGL passou a aproximadamente 5 %, um aumento de 4,7 p.p., promovido pela hidrólise dos TAG durante o período de aquecimento do vaso de reação e confirmado pelo decréscimo no teor de água de

aproximadamente 2 p.p. Essas alterações comprovaram que, na presença de água, ocorrem a hidrólise dos acilglicerídeos e dos EE formando tanto nas reações transesterificação como nas reações simultâneas de esterificação e transesterificação onde o EZCom foi o precursor catalítico.

Na FIGURA 5.49 é mostrada a reação sem a presença do EZCom. Percebe-se que o teor de água não sofre nenhum decréscimo durante as medidas realizadas, o que confirma que a presença do sólido catalítico favorece, além da esterificação e transesterificação, a hidrólise, mesmo na presença de pequenas quantidades de água. Os resultados referentes ao conteúdo de água para as demais cinéticas são apresentados nas FIGURAS A-1-19 a 30 no Apêndice 1 (Pág. 186).

5.15. REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICAS EM DUAS ETAPAS E HIDROESTERIFICAÇÃO

Com o intuito de reduzir o tempo de reação e aumentar o rendimento em EE, reações em duas etapas foram realizadas. As condições empregadas foram de temperatura de 180 °C, $RM_{(\text{óleo:etanol})}$ 1:12 e 10% de catalisador em relação a massa do óleo e o tempo de 30 min em cada etapa. Após retirado, o etanol foi novamente adicionado entre as etapas com o intuito de reduzir o conteúdo de água e de glicerol, coprodutos da esterificação e transesterificação. A massa de etanol foi a mesma para as duas etapas afim de favorecer o equilíbrio em direção aos produtos. Os resultados obtidos na primeira etapa foram de 87,04 ± 0,14% em EE, de 4,80 ± 0,02% em AGL, de 2,72 ± 0,01% em MAG, de 2,04 ± 0,01% em DAG, de 0,48 ± 0,01% de TAG e na segunda etapa foram de 95,40 ± 0,15% em EE, de 2,75 ± 0,07% em AGL, 0,70 ± 0,01% em MAG e nenhum traço de DAG e TAG foram encontrados. Observou-se que o tempo de reação foi reduzido a 1/4 e o rendimento foi superior aos obtidos após 4 horas de reação nas mesmas condições.

Reações de hidrólise do óleo de palma refinado seguida pelas reações simultâneas de esterificação e transesterificação foram realizadas. A primeira etapa (hidrólise) foi realizada nas condições de temperatura de 190 °C, razão molar óleo:água de 1:63 e 6% de catalisador em relação a massa do óleo, mantendo a agitação a 500 rpm, por 120 min. No término do tempo de reação, a agitação foi

desligada para uma melhor separação de fases entre o material hidrolisado e a água. Após a retirada da água, iniciou-se a segunda etapa com adição de etanol 99,5% ao produto da hidrólise (óleo hidrolisado + catalisador) a uma razão molar de 1:10,11. A temperatura de esterificação e transesterificação foi 178 °C, com a agitação mantida a 500 rpm por 2 h. Os resultados obtidos são apresentados na TABELA 5.21 (Experimento 1). O tempo experimental total foi de 270 min e o rendimento em ésteres etílicos foi de 81,63 %.

TABELA 5.21 – RESULTADOS OBTIDOS À PARTIR DE REAÇÕES EM DUAS ETAPAS (PRIMEIRA ETAPA HIDRÓLISE OPR E SEGUNDA ETAPA ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO HIDROLISADO).

$\frac{g}{g}$	Teor Mássico (%)						
	AGL	MAG	DAG	TAG	EE	GLY	H ₂ O
H ¹	74,89±0,23	5,65±0,05	14,28±0,06	3,85±0,03	-	0,35±0,02	0,98±0,09
E-T ¹	5,46±0,05	2,64±0,04	2,57±0,07	0,56±0,03	81,63±0,98	2,68±0,12	4,46±0,13
H ²	67,34±0,32	8,63±0,12	10,94±0,08	9,32±0,07	-	0,99±0,04	2,03±0,12
E-T ²	6,54±0,19	8,24±0,09	3,42±0,08	1,12±0,06	72,45±0,57	3,09±0,09	4,99±0,15

FONTE: O autor.

LEGENDA: H: hidrólise; E-T: esterificação e transesterificação simultâneas; ¹ experimento 1; ² experimento 2.

Com finalidade de reduzir o tempo experimental um segundo experimento foi realizado, alterando as condições de hidrólise para temperatura de 220 °C, a RM(óleo:água) 1:63, 6% de catalisador, agitação de 500 rpm e tempo de reação de 1 h. Após esgotado o tempo de hidrólise a agitação foi paralisada para uma melhor separação de fases (óleo hidrolisado:água). Em seguida, foi realizada a segunda etapa nas mesmas condições empregadas no experimento 1. Os resultados obtidos encontram-se na TABELA 5.21 (Experimento 2). O rendimento em ésteres foi de 72,45 % com redução de 60 min no tempo total de reação. Nota-se que um elevado conteúdo de água presente nos experimentos, fator limitante para conversão do óleo hidrolisado em EE.

Então, a partir dos resultados, é possível concluir que reações de hidrólise, esterificação e transesterificação simultâneas com o emprego do mesmo catalisador em etapas sequenciais demonstram a eficiência e versatilidade do EZCom como precursor catalítico.

5.16. MONOÉSTERES ETÍLICOS PRODUZIDOS A PARTIR DO ÓLEO EXTRAÍDO DA MICROALGA *Acutodesmus obliquus*

O óleo da microalga *A. obliquus* empregado nas reações para se obter monoésteres etílicos foi extraído via Soxhlet utilizando uma mistura de solvente etanol:*n*-hexano 1:2 (V/V), condições determinadas neste trabalho. As reações simultâneas de esterificação e transesterificação foram realizadas no óleo de microalga bruto. As condições empregadas nas reações foram temperatura de 178 °C, RM_(óleo:etanol) 1:10,11 e 6,78% de catalisador em relação a massa do óleo, agitação de 500 rpm e tempo de 2 h. A massa molar média do óleo da microalga empregada nos cálculos foi de 271,84 ± 2,03 g mol⁻¹. Os resultados obtidos são apresentados na TABELA 5.22.

TABELA 5.22 – CARACTERIZAÇÃO DOS MONOÉSTERES ETÍLICOS OBTIDOS DA MICROALGA *A. obliquus*.

Propriedade	Unidade	Q. Inicial	Q. Final
AGL	% (m/m)	74,41±0,44	4,67±0,01
MAG	% (m/m)	0,40±0,03	2,75±0,04
DAG	% (m/m)	2,70±0,13	2,76±0,05
TAG	% (m/m)	11,28±0,78	0,13±0,01
EE	% (m/m)	-	81,94±1,04
GLY	% (m/m)	-	0,54±0,09
Umidade e voláteis	% (m/m)	4,31±0,05	4,69±0,06
Massa específica a 40°C	g cm ⁻³	0,9458±0,0018	0,9082±0,0021
Visc. cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	33,33±0,13	7,21±0,09
Cinzas	% (m/m)	0,85±0,02	0,23±0,01
Clorofila a	µg mL ⁻¹	6,88±0,17	2,75±0,10
Clorofila b	µg mL ⁻¹	3,53±0,15	1,4±0,18
Clorofila total	µg mL ⁻¹	10,41±1,64	4,15±0,28
Fósforo	% (m/m)	0,89±0,07	0,09±0,01
Proteínas	% (m/m)	22,91±0,84	0,99±0,04
Índice de Peróxido	meq kg ⁻¹	5,54±0,24	29,93±0,34

FONTE: o autor.

LEGENDA: ¹ O índice de acidez foi determinado a partir da massa molar média obtida para os ácidos graxos livres da microalga.

O cálculo das conversões via esterificação e transesterificação foram realizados e os resultados foram de 93,7% para esterificação de 60,8% para transesterificação. Isso confirma que a cinética de esterificação de ácidos graxos é mais favorecida que a cinética de transesterificação, como já observado nos testes com óleo de palma hidrolisado.

O teor de monoésteres etílicos obtido foi semelhante ao atingido na reação de hidrólise seguida pela esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de

palma refinado (TABELA 5.21 – Experimento 1) e o fator limitante foi a presença, em ambos os testes, de aproximadamente 5% água, que, em paralelo, hidrolisam tanto monoésteres etílicos produzidos quanto os acilglicerídeos.

Percebeu-se a redução na massa específica e viscosidade, características deste tipo de reação, com uma queda de aproximadamente $0,04 \text{ g cm}^{-3}$ na massa específica e de aproximadamente 79% na viscosidade. A presença de cinzas ($0,23 \pm 0,01$) no extrato foi associada à presença de materiais inorgânicos (óxidos metálicos). A redução no conteúdo de clorofila de 10,41 para $4,15 \mu\text{g mL}^{-1}$ está relacionada a adsorção pelo catalisador, que, quando retirado do meio de reação apresentou coloração esverdeada, e esta cor foi removida do catalisador após sucessivas lavagens com solução de etanol:*n*-hexano 1:1 (V/V). A presença do fósforo ($0,09 \pm 0,01\%$), ainda que em baixas quantidades, não é desejável pois, em condições de armazenamento, pode levar à formação de gomas. Os traços de proteínas, fósforo, água, clorofila e glicerina livre indicam que o material precisa ser purificado antes de qualquer utilização seja na indústria oleoquímica ou de combustíveis.

O elevado conteúdo de ácidos graxos insaturados apresentado pelo óleo da microalga *Acutodesmus obliquus* (acima de 60%), bem como o tempo de exposição a altas temperaturas de reação conduziram a um significativo aumento no índice de peróxido (de 5,94 para $29,93 \text{ meq kg}^{-1}$). Ácidos graxos insaturados em contato com o ar em altas temperatura sofrem reações de polimerização e oxidação, formam compostos instáveis como os hidroperóxidos, que se decompõem facilmente em produtos secundários indesejáveis.

Em suma, apesar da presença de alguns produtos indesejáveis como, por exemplo, fósforo e clorofila, além da susceptibilidade à oxidação apresentada pela rota proposta, altos teores de monoésteres etílicos (81,94 %) foram obtidos e com potenciais para aplicações na indústria oleoquímica e de biocombustíveis.

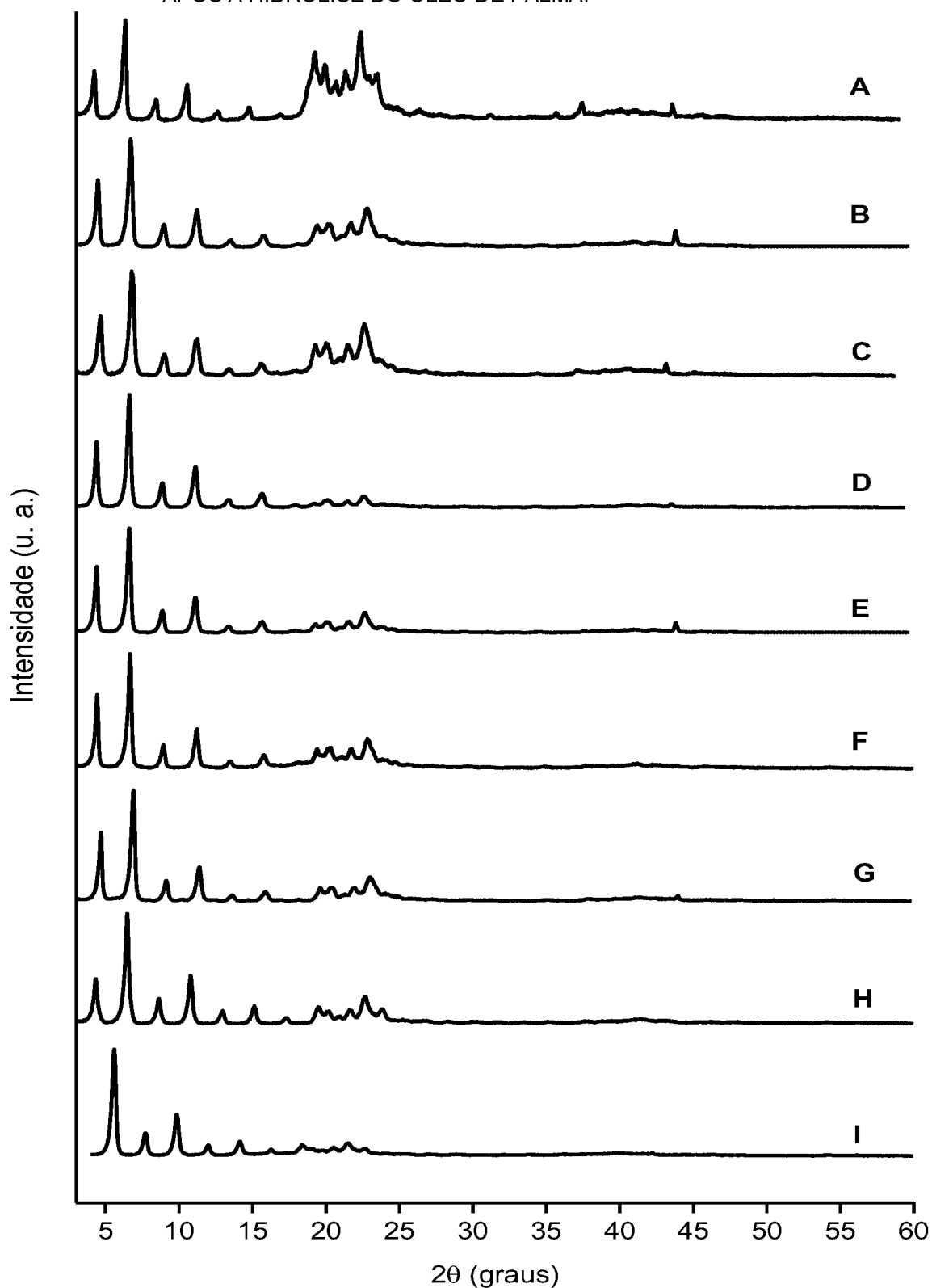
5.17. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR EZCOM ANTES E APÓS A HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA E REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO HIDROLISADO E ÓLEO DE MICROALGA *A. obliquus*

Nas FIGURAS 5.51 e 5.52 são mostrados os difratogramas de raios X (DRX) dos sólidos catalíticos antes e depois do processo de hidrólise do óleo de

palma e reações de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo hidrolisado e do óleo de microalga *A. obliquus*. Na FIGURA 5.51 (A) representa EZCom antes da hidrólise, (B), (C), (D), (E), (F) e (G) estão associados a experimentos realizados por 480 min, em relação ao último ponto obtido na cinética; (H) está associado ao experimento realizado por 180 min; e (I) está associado à reutilização do EZCom por cinco vezes, no tempo de 240 min. Na FIGURA 5.52 (A) representa EZCom antes da reação, (B), (C), (D), (E), (F) e (G) estão associados a experimentos realizados por 240 min, em relação ao último ponto obtido na cinética; (H) está associado à cinética de transesterificação do óleo de palma refinado realizado por 240 min; e (I) está associado a reação com microalgas após 120 min. Os difratogramas (FIGURAS 5.51 e 5.52) apresentaram uma sequência de picos basais em valores de 2θ ($4,30^\circ$; $6,56^\circ$; $9,74^\circ$; $12,82^\circ$; $14,94^\circ$ e $17,16^\circ$), com uma diferença média entre os picos de $2,57^\circ$ (2θ).

Os difratogramas de raios X são típicos dos carboxilatos lamelares com picos basais na região de 3 a 18° (em 2θ), sendo o primeiro pico detectado em $4,30^\circ$ e o último em $17,16^\circ$ de 2θ . Esta sequência basal de seis picos serviu como critério para os cálculos de distância basal com a aplicação da Lei de Bragg e o pico escolhido para este cálculo foi o último da sequência de 6 picos ($17,16^\circ$ de 2θ). Os resultados obtidos para os espaçamentos basais para o EZCom antes e após a hidrólise do óleo de palma (FIGURA 5.51) foram (A): 40,6 Å, (B): 39,1 Å, (C): 38,6 Å, (D): 38,6 Å, (E): 38,6 Å, (F): 39,0 Å, (G): 38,8 Å, (H): 39,1 Å e (I) = 38,7 Å. Os resultados obtidos para os espaçamentos basais para o EZCom antes e após as reações de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo hidrolisado e do óleo de microalgas *A. obliquus* (FIGURA 5.52) foram (A): 40,6 Å, (B): 39,8 Å, (C): 39,7 Å, (D): 39,5 Å, (E): 39,7 Å, (F): 39,6 Å, (G): 39,8 Å, (H): 40,1 Å e (I) = 40,1 Å. Os valores intermediários observados encontraram-se no intervalo do espaçamento basal do palmitato (38,3 Å) e do estearato de zinco (42,6 Å), cuja variação foi associada à desestruturação destes catalisadores em temperaturas acima de 135°C .

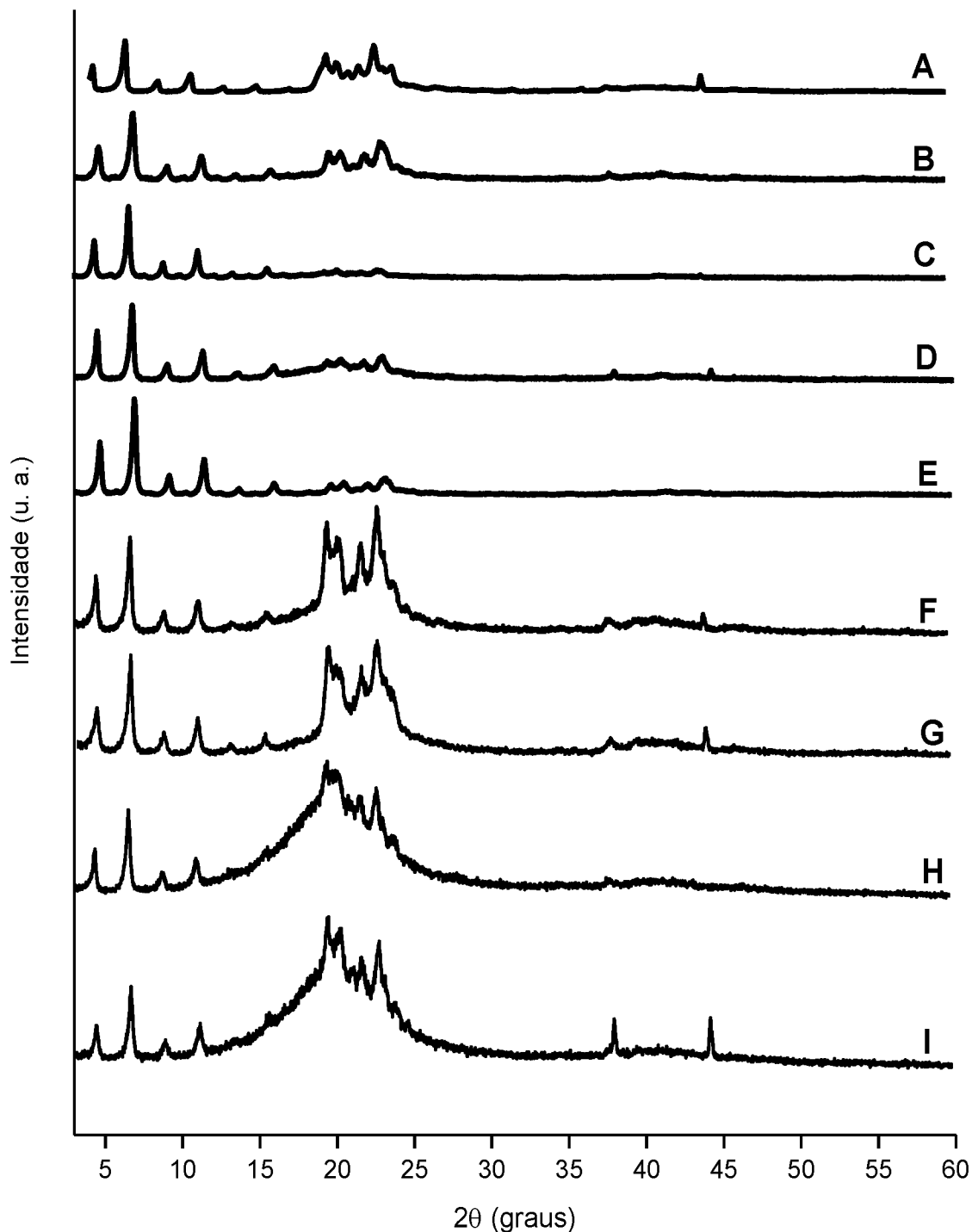
FIGURA 5.51 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (DRX) DO CATALISADOR EZCOM ANTES E APÓS A HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA.



FONTE: o autor.

LEGENDA: (A): Estearato de zinco (inicial); (B): após 480 min (T 140°C, RM 1:10, Cat 10%); (C): após 480 min (T 140°C, RM 1:31,5, Cat 6%); (D): após 480 min (T 165°C, RM 1:31,5, Cat 6%), (E): após 480 min (T 190°C, RM 1:31,5, Cat 6%); (F): após 480 min (T 190°C, RM 1:63, Cat 6%); (G): após 480 min (T 220°C, RM 1:63, Cat 6%); (H): após 180 min (T 250°C, RM 1:191, Cat 6%); (I) reuso por 5 vezes, tempo de 240 min (T 190°C, RM 1:31,5, Cat 6%).

FIGURA 5.52 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (DRX) DO CATALISADOR EZCOM ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO HIDROLISADO E DO ÓLEO DE MICROALGA *A. obliquus*.



FONTE: o autor.

LEGENDA: (A): Estearato de zinco (inicial); Esterificação e transesterificação simultâneas do óleo hidrolisado - (B): após 240 min (T 140°C , RM 1:12, Cat 10%); (C): após 240 min (T 1600°C , RM 1:12, Cat 10%); (D): após 240 min (T 178°C , RM 1:10,11, Cat 6,98%), (E): após 240 min (T 180°C , RM 1:12, Cat 2%); (F): após 240 min (T 180°C , RM 1:12, Cat 10%); (G): após 240 min (T 180°C , RM 1:6 Cat 10%); Transesterificação do óleo de palma (H): após 240 min (T 180°C , RM 1:12, Cat 10%); Esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de microalga *A. obliquus* (I) após 120 min (T 178°C , RM 1:10,11, Cat 6,98%).

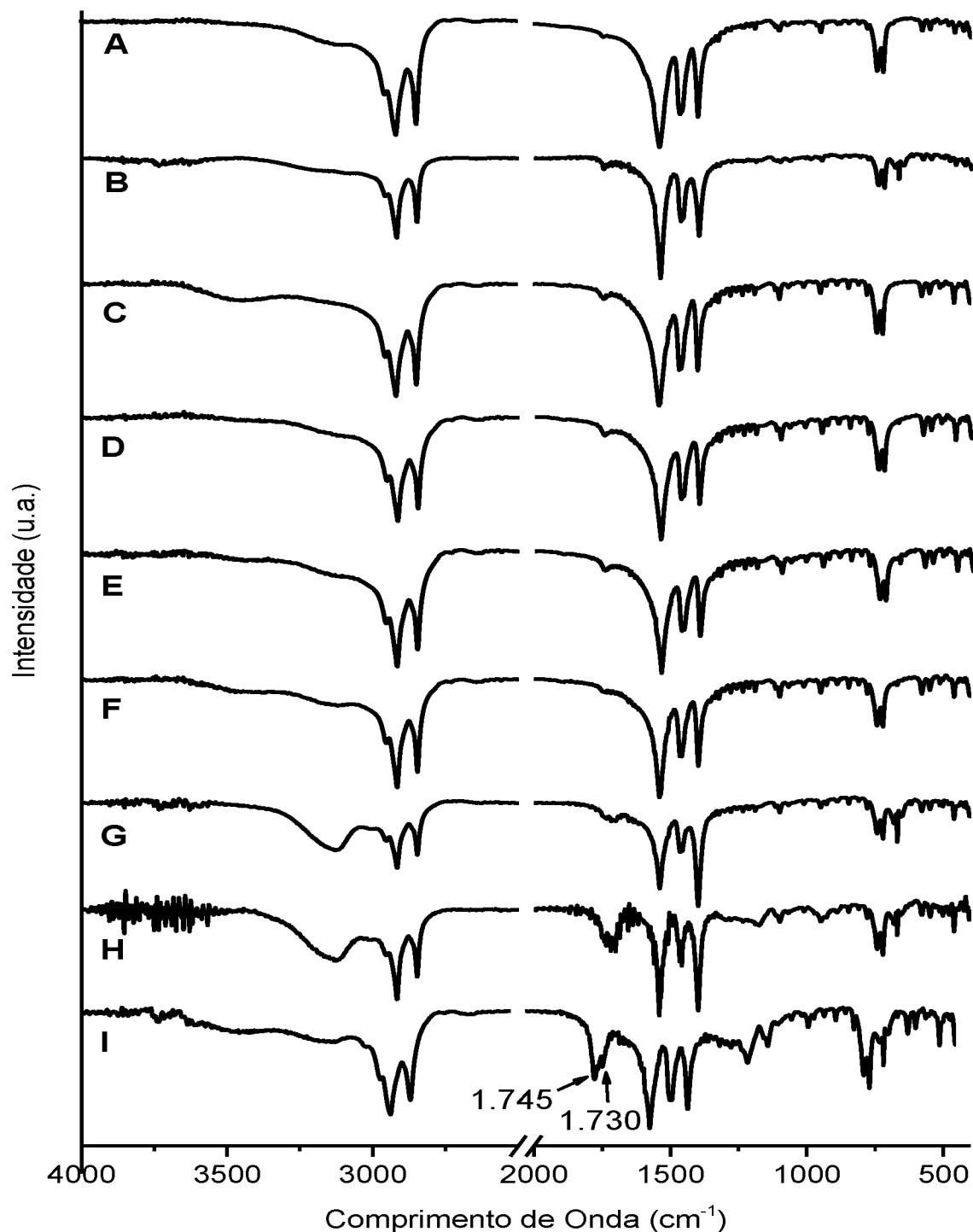
De fato, sua reestruturação, após resfriamento, apresenta composição química centrada nos componentes majoritários do óleo de palma. Devido a essa alteração na composição nota-se uma ligeira migração dos picos para maiores valores em 2θ , o que corresponde à diminuição do espaçamento basal associado à substituição do íon estearato por íons de menores cadeias, por exemplo, o palmitato, que é abundante no meio de reação (TAYLOR *et al.*, 2006; TAYLOR; ELLIS, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2011). Os picos observados na região de 18 a 25° (em 2θ) são atribuídos às desordens estruturais dos íons palmitato e estearato intercalados entre as lamelas e a dispersão da radiação é provocada por esses íons, caracterizada pelo alargamento dos picos.

Nas FIGURAS 5.53 e 5.54 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) dos sólidos catalíticos antes e depois do processo de hidrólise do óleo de palma e reações de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo hidrolisado e do óleo de microalga *A. obliquus*. Na FIGURA 5.53 (A) representa EZCom antes da hidrólise, (B), (C), (D), (E), (F) e (G) estão associados a experimentos realizados por 480 min, em relação ao último ponto obtido na cinética; (H) está associado ao experimento realizado por 180 min; e (I) está associado à reutilização do EZCom por cinco vezes, no tempo de 240 min. Na FIGURA 5.54 (A) representa EZCom antes da reação, (B), (C), (D), (E), (F) e (G) estão associados a experimentos realizados por 240 min, em relação ao último ponto obtido na cinética; (H) está associado à cinética de transesterificação do óleo de palma refinado realizado por 240 min; e (I) está associado a reação com microalgas após 120 min.

A maioria dos espectros não apresentara bandas de absorção na região de 3.000 a 3.500 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação O-H e que indicam a presença de água nos sólidos catalíticos, exceto aos experimentos C, G e H (FIGURA 5.53). As vibrações na região de 3.750 cm^{-1} (FIGURA 5.54 – experimentos B, C, D F e G) indicaram a presença de moléculas de água cristalizadas, isto é, moléculas de água que podem estar ligadas na estrutura do catalisador. Além disso, os espectros apresentam duas bandas intensas a 2.848 e 2.916 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos metilênicos. As posições de estiramentos metilênicos nestas regiões indicam que as cadeias que compõem o EZ estão essencialmente em uma

conformação *all-trans*. A banda na região de 2.954 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamento assimétrico de grupos metilas terminais.

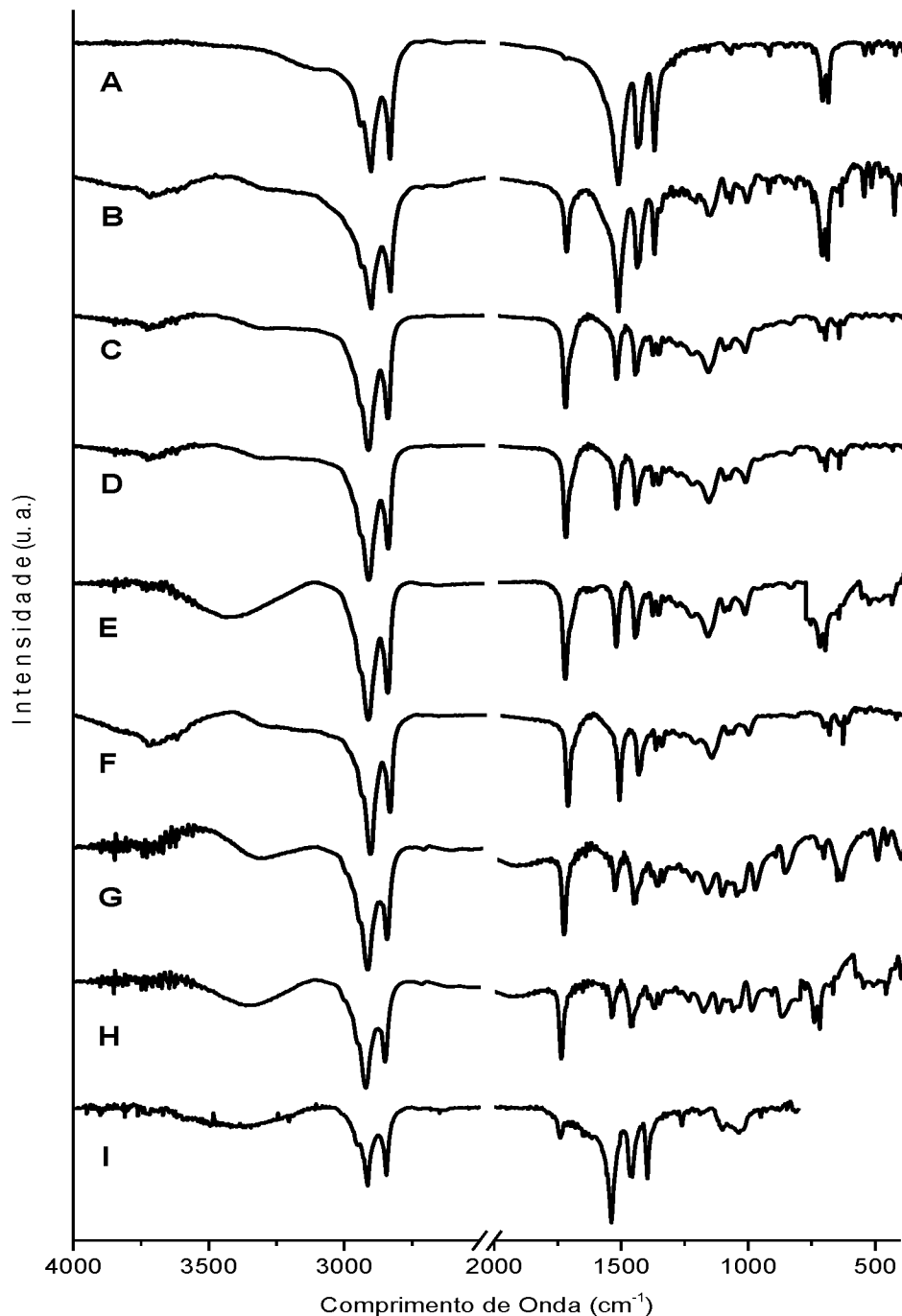
FIGURA 5.53 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF) DO CATALISADOR EZCOM ANTES E APÓS A HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA.



FONTE: o autor.

LEGENDA: (A): Estearato de zinco (inicial); (B): após 480 min (T 140°C, RM 1:10, Cat 10%); (C): após 480 min (T 140°C, RM 1:31,5, Cat 6%); (D): após 480 min (T 165°C, RM 1:31,5, Cat 6%), (E): após 480 min (T 190°C, RM 1:31,5, Cat 6%); (F): após 480 min (T 190°C, RM 1:63, Cat 6%); (G): após 480 min (T 220°C, RM 1:63, Cat 6%); (H): após 180 min (T 250°C, RM 1:191, Cat 6%); (I) reuso por 5 vezes, tempo de 240 min (T 190°C, RM 1:31,5, Cat 6%).

FIGURA 5.54 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF) DO CATALISADOR EZCOM ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO HIDROLISADO E DO ÓLEO DE MICROALGA *A. obliquus*.



FONTE: o autor.

LEGENDA: (A): Estearato de zinco (inicial); Esterificação e transesterificação simultâneas do óleo hidrolisado - (B): após 240 min (T 140°C, RM 1:12, Cat 10%); (C): após 240 min (T 1600°C, RM 1:12, Cat 10%); (D): após 240 min (T 178°C, RM 1:10,11, Cat 6,98%), (E): após 240 min (T 180°C, RM 1:12, Cat 2%); (F): após 240 min (T 180°C, RM 1:12, Cat 10%); (G): após 240 min (T 180°C, RM 1:6 Cat 10%); Transesterificação do óleo de palma (H): após 240 min (T 180°C, RM 1:12, Cat 10%); Esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de microalga *A. obliquus* (I) após 120 min (T 178 °C, RM 1:10,11, Cat 6,98%).

As bandas a 719 e 1467 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de oscilação para CH_2 e implicam no empacotamento da subcélula hexagonal. Essas bandas, de acordo com Barman e Vasudevan (2006), são conhecidas por se dividirem em dois componentes distintos, como resultado da divisão de cristal ou de um grupo de fatores de empacotamento hexagonal ou monoclinico. As bandas fracas que aparecem entre 1.350 e 750 cm^{-1} são as bandas de progressão que surgem do acoplamento dos modos de tesoura, de balanço e de torção do grupo metileno.

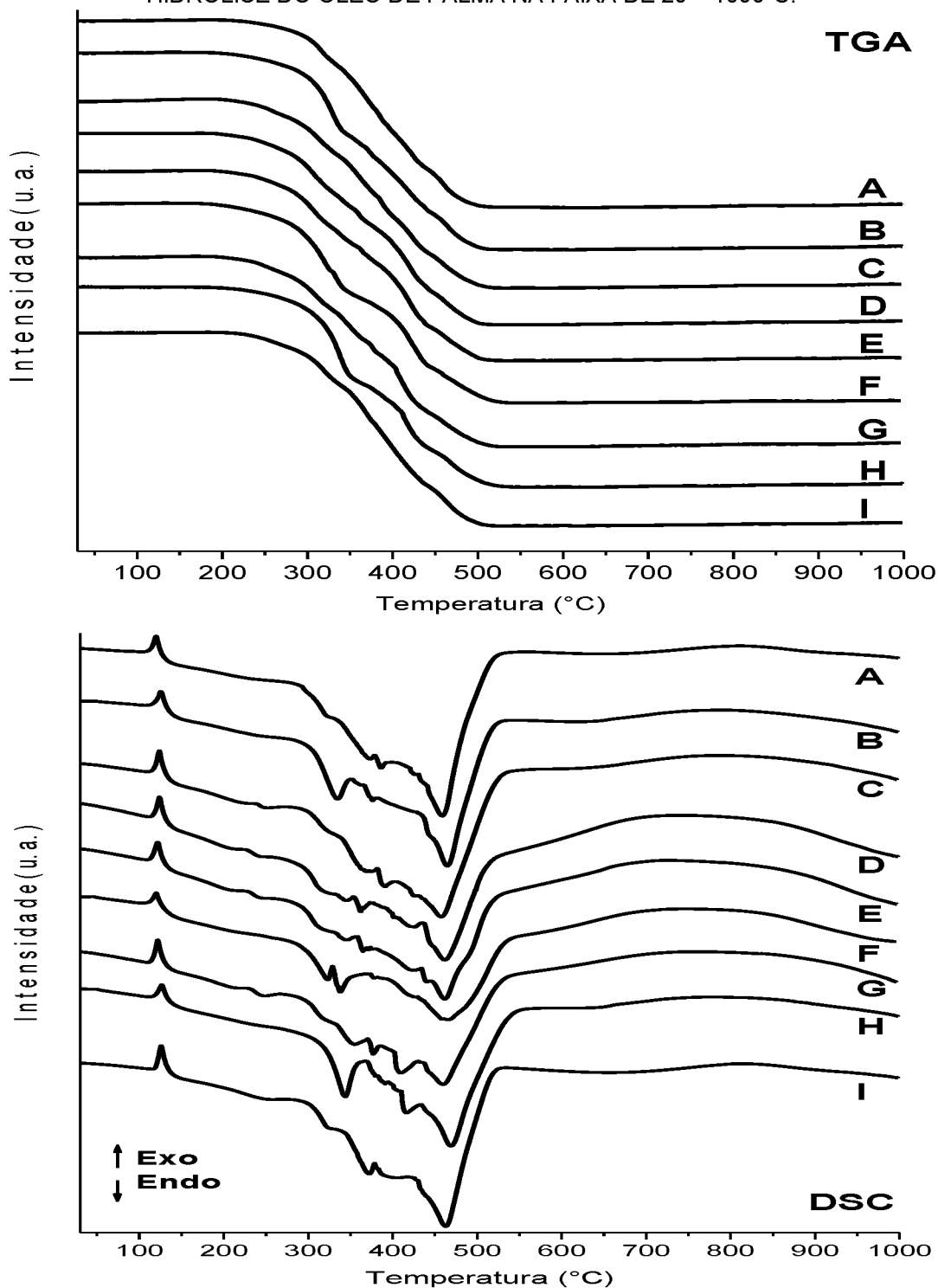
Na região abaixo de 1.650 cm^{-1} , duas bandas intensas a 1.540 e 1.398 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramento antissimétrico e simétrico, respectivamente, do grupo carboxilato. A diferença nas posições do alongamento antissimétrico do carboxilato e nos modos de estiramento simétrico é indicativo da natureza da coordenação metal-carboxilato. A diferença encontrada em todos os espectros analisados foi de 142 cm^{-1} e, segundo Barman e Vasudevan (2006), são característicos da coordenação bidentada destes compostos. Essa diferença nas frequências foi a mesma em todos os espectros dos compostos analisados, e indicam que não há mudança na natureza da coordenação do zinco-carboxilato.

As bandas na região de 1.730 cm^{-1} que aparecem em praticamente todos os espectros são atribuídas, segundo Taylor e Ellis (2007), à presença de ácidos graxos livres entre as lamelas. As bandas observadas na região de 1.730 e 1.745 nos espectros G, H e I (FIGURA 5.53) são atribuídas à presença de AGL, como já mencionado, e a presença de ésteres, característicos dos TAG, entre as lamelas. As bandas fortes na região de 1.750 cm^{-1} que aparecem em praticamente todos os espectros da FIGURA 5.54 são atribuídas, segundo Taylor e Ellis (2007), a estiramentos $\text{C}=\text{O}$ característicos da presença de ésteres entre as lamelas e são confirmadas com bandas de estiramento $\text{C}-\text{O}$ na região entre 1.300 e 1.000 cm^{-1} .

As análises térmicas (TG/DSC) dos sólidos catalíticos antes e após o processo de hidrólise do óleo de palma e reações de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo hidrolisado e do óleo de microalga *A. obliquus* são mostradas nas FIGURAS 5.55 e 5.56. Em todos os casos, as análises térmicas revelaram a presença de um pico exotérmico na região de 135 °C, que é atribuída à fusão do estearato de zinco causada pelo rearranjo das moléculas na fase líquida, que perdem energia e se reorganizam (cristalizam). Na FIGURA 5.56, em todos os casos, a análise térmica revelou a presença de um pico endotérmico na região de 100 °C atribuído à desidratação dos sólidos catalíticos, com exceção

da amostra A que é o padrão do sólido catalítico.

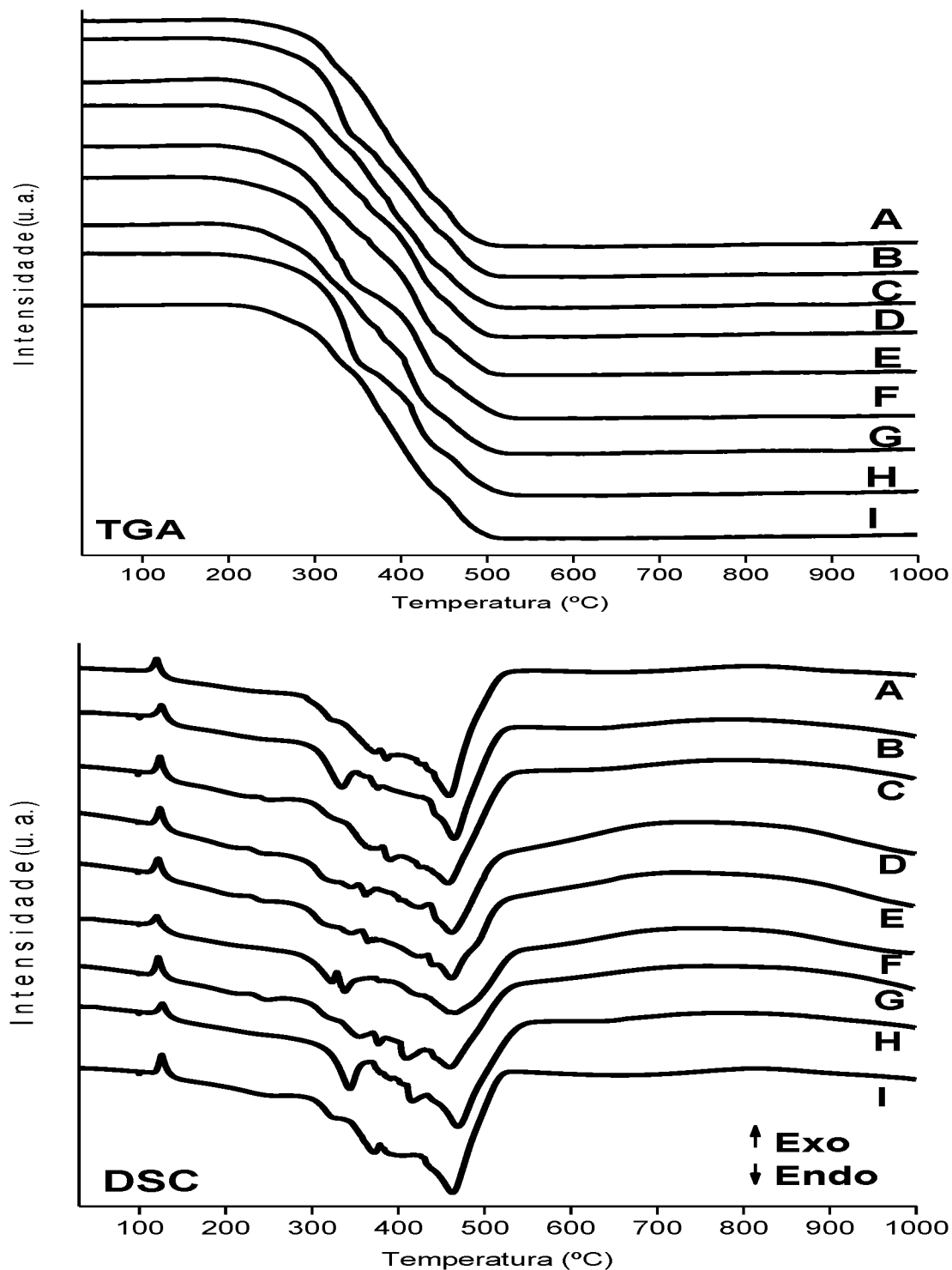
FIGURA 5.55 – PERFIL DE TG E DSC DOS CATALISADORES EZCOM ANTES E APÓS A HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA NA FAIXA DE 20 – 1000°C.



FONTE: o autor.

LEGENDA: -- TGA; -- DSC (A): Estearato de zinco (inicial); (B): após 480 min (T 140°C, RM 1:10, Cat 10%); (C): após 480 min (T 140°C, RM 1:31,5, Cat 6%); (D): após 480 min (T 165°C, RM 1:31,5, Cat 6%); (E): após 480 min (T 190°C, RM 1:31,5, Cat 6%); (F): após 480 min (T 190°C, RM 1:63, Cat 6%); (G): após 480 min (T 220°C, RM 1:63, Cat 6%); (H): após 180 min (T 250°C, RM 1:191, Cat 6%); (I) reuso por 5 vezes, tempo de 240 min (T 190°C, RM 1:31,5, Cat 6%).

FIGURA 5.56 – PERFIL DE TG E DSC DOS CATALISADORES EZCOM ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO HIDROLISADO E DO ÓLEO DE MICROALGA *A. obliquus* NA FAIXA DE 30 – 1000°C.



FONTE: o autor.

LEGENDA: -- TGA; -- DSC (A): Estearato de zinco (inicial); Esterificação e transesterificação simultâneas do óleo hidrolisado - (B): após 240 min (T 140°C, RM 1:12, Cat 10%); (C): após 240 min (T 160°C, RM 1:12, Cat 10%); (D): após 240 min (T 178°C, RM 1:10,11, Cat 6,98%), (E): após 240 min (T 180°C, RM 1:12, Cat 2%); (F): após 240 min (T 180°C, RM 1:12, Cat 10%); (G): após 240 min (T 180°C, RM 1:6 Cat 10%); Transesterificação do óleo de palma (H): após 240 min (T 180°C, RM 1:12, Cat 10%); Esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de microalga *A. obliquus* (I) após 120 min (T 178 °C, RM 1:10,11, Cat 6,98%).

Os picos endotérmicos mostrados nos DSC estão associados à queima do material orgânico do carboxilatos produzindo ZnO como material residual (acima de 500° C). Deste modo, a partir da análise térmica foi possível determinar o conteúdo de resíduo fixo (ZnO), de matéria orgânica e os teores de zinco presentes nos EZCom antes e após a hidrólise do OPR e antes e após as reações de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo hidrolisado e do óleo de microalga *A. obliquus*. Os resultados obtidos encontram-se nas TABELAS 5.23 e 5.24.

TABELA 5.23 – TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA, ÓXIDO DE ZINCO E ZINCO ENCONTRADOS NO EZCOM ANTES E APÓS A HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA.

EX.	Condições				Mat. Orgânica (%)	ZnO (%)	Zinco (%)	Fig. 5.55
	T(°C)	RM O:A	Cat (%)	Tempo (min)				
1	-	-	-	Comercial	81,28	18,72	15,02	A
2	140	1:10	10	480	85,65	17,35	15,20	B
3	140	1:31,5	6	480	80,47	19,53	15,67	C
4	165	1:31,5	6	480	82,08	17,92	13,51	D
5	190	1:31,5	6	480	82,17	17,23	13,88	E
6	190	1:63	6	480	83,89	16,11	12,97	F
7	220	1:63	6	480	83,17	16,83	13,55	G
8	250	1:191	6	480	86,95	13,05	10,51	H
9	190	1:31,5	6	240	87,42	12,58	10,09	I

FONTE: o autor.

LEGENDA: Ex.: experimento; T: temperatura; RM: razão molar óleo:água; Cat: catalisador; ZnO: óxido de zinco. Zn: zinco.

TABELA 5.24 – TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA, ÓXIDO DE ZINCO E ZINCO ENCONTRADOS NO EZCOM ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO HIDROLISADO E DO ÓLEO DE MICROALGA *A. obliquus*.

EX.	Condições				Mat. Orgânica (%)	ZnO (%)	Zinco (%)	Fig. 5.56
	T(°C)	RM O:E	Cat (%)	Tempo (min)				
1	-	-	-	Comercial	81,28	18,72	15,02	A
2	140	1:12	10	240	83,91	16,09	12,96	B
3	160	1:12	10	240	83,07	16,93	13,45	C
4	178	1:10,11	6,98	240	81,98	18,02	13,59	D
5	180	1:12	2	240	82,68	17,32	13,51	E
6	180	1:12	10	240	82,95	17,05	12,85	F
7	180	1:6	10	240	81,47	18,53	13,96	G
8	180	1:12	8	240	85,65	17,35	14,02	H
9	178	1:10,11	6,98	120	84,42	15,58	13,09	I

FONTE: o autor.

LEGENDA: Ex.: experimento; T: temperatura; RM: razão molar óleo:etanol; Cat: catalisador; ZnO: óxido de zinco. Zn: zinco. Exp.8 corresponde a transesterificação do óleo de palma refinado

Os valores determinados para os teores de matéria orgânica, de óxido de zinco e de zinco encontram-se próximos em todos os casos analisados um conteúdo médio de $83,05 \pm 1,43$ % para o teor de matéria orgânica, de $17,23 \pm 1,04$ % para o óxido de zinco e de $13,61 \pm 0,67$ para o teor de zinco próximos aos valores determinados nos trabalhos de Gönen et al. (2005) e Ramos et al. (2015).

Nas TABELAS 5.25 e 5.26 são apresentadas a composição química dos sólidos catalíticos empregados nos processos de hidrólise e nas reações de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo hidrolisado e do óleo de microalga *A. obliquus*. Os principais componentes do EZCom são os ácidos esteárico e palmítico que correspondem entre 70% a 90% em todos os casos analisados.

Inicialmente, o EZCom apresenta 51% de ácido esteárico e 40% de ácido palmítico e, após as reações de hidrólise e reações de esterificação e transesterificação simultâneas, esta proporção é alterada passando o ácido palmítico a ser o componente principal. A modificação na composição está associada à reestruturação após o resfriamento, uma vez que estes catalisadores se fundem a temperaturas próximas de 135 °C (pico exotérmico observado nos DSC – FIGURAS 5.55 e 5.56). Assim, as ligações entre os íons de zinco e os íons carboxilatos podem ser quebradas e restabelecidas, levando à modificação da estrutura lamelar e de sua composição química. Neste caso, o ácido palmítico e ácido oleico, componentes majoritários do óleo de palma, prevalece em relação aos demais (RAMOS et al., 2015). Essas alterações na composição química também são observadas nos DRX realizados, em que os espaçamentos basais calculados, após o uso catalítico destes, são próximos aos do palmitato de zinco. Como a cadeia do ácido palmítico é menor que a do esteárico os picos se deslocam para maiores valores em 2θ (graus), com exceção aos experimentos de transesterificação (FIGURA 5.53 H) e o de esterificação e transesterificação realizado com microalgas (FIGURA 5.53 I).

TABELA 5.25 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SÓLIDO CATALÍTICO ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA.

Ácido graxo	Cn:m	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Láurico	C12:0	0,03±0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Mirístico	C14:0	1,97±0,02	0,99±0,01	1,00±0,01	1,06±0,01	1,08±0,02	1,24±0,01	1,13±0,02	1,16±0,01	1,42±0,01
Pentadecanoico	C15:0	0,41±0,01	0,35±0,01	0,33±0,02	0,42±0,01	0,49±0,01	0,32±0,02	0,41±0,03	0,28±0,02	0,21±0,01
Palmitico	C16:0	39,86±0,12	58,53±0,12	82,24±0,13	80,74±0,11	76,81±0,10	79,5±0,11	80,1±0,14	75,5±0,10	70,54±0,14
Heptadecanoico	C17:0	1,28±0,03	0,27±0,01	-	-	-	-	-	-	-
Esteárico	C18:0	50,78±0,21	18,29±0,05	11,85±0,05	10,52±0,04	13,63±0,04	11,4±0,05	11,1±0,06	15,4±0,02	12,44±0,03
Araquidônico	C20:0	-	1,47±0,01	-	0,60±0,01	0,88±0,01	0,78±0,01	0,75±0,01	0,68±0,01	1,78±0,02
Miristoleico	C14:1	0,15±0,01	0,09±0,01	-	-	-	-	-	-	-
Palmitoleico	C16:1	0,11±0,01	0,26±0,01	0,27±0,01	-	-	-	-	-	0,21±0,01
Heptadecanoico	C17:1	0,08±0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Oleico	C18:1	2,77±0,03	18,32±0,06	4,30±0,03	6,40±0,05	6,22±0,04	6,62±0,02	6,31±0,03	5,99±0,01	12,62±0,04
Elaidico	C18:1	1,89±0,02	1,25±0,02	-	-	0,20±0,02	0,08±0,01	0,14±0,02	0,14±0,01	0,34±0,01
Linolênico	C18:3	0,62±0,01	0,13±0,01	-	0,25±0,01	-	-	-	0,12±0,01	0,40±0,01
Total		99,95	99,95	99,99	99,99	99,31	99,98	99,94	99,35	99,96

FONTE: o autor.

LEGENDA: (A): Estearato de zinco (inicial); (B): após 480 min (T 140°C, RM 1:10, Cat 10%); (C): após 480 min (T 140°C, RM 1:31,5, Cat 6%); (D): após 480 min (T 165°C, RM 1:31,5, Cat 6%), (E): após 480 min (T 190°C, RM 1:31,5, Cat 6%); (F): após 480 min (T 190°C, RM 1:63, Cat 6%); (G): após 480 min (T 220°C, RM 1:63, Cat 6%); (H): após 180 min (T 250°C, RM 1:191, Cat 6%); (I) reuso por 5 vezes, tempo de 240 min (T 190°C, RM 1:31,5, Cat 6%). n: número de carbonos. m: número de insaturações.

TABELA 5.26 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SÓLIDO CATALÍTICO ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO HIDROLISADO E DO ÓLEO DE MICROALGA *A. obliquus*.

Ácido graxo	Cn:m	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Láurico	C12:0	0,03±0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Mirístico	C14:0	1,97±0,02	1,18±0,02	1,20±0,03	1,16±0,01	1,25±0,03	1,13±0,01	1,14±0,02	1,06±0,01	1,09±0,01
Pentadecanoico	C15:0	0,41±0,01	0,33±0,01	-	-	0,96±0,01	-	-	-	0,77±0,02
Palmitico	C16:0	39,86±0,12	54,51±0,15	56,91±0,13	61,01±0,11	58,68±0,26	58,43±0,21	54,20±0,14	49,01±0,10	44,94±0,13
Heptadecanoico	C17:0	1,28±0,03	-	-	-	-	-	-	-	1,42±0,02
Esteárico	C18:0	50,78±0,21	12,31±0,11	12,93±0,08	11,86±0,10	11,59±0,14	13,12±0,12	12,03±0,06	14,67±0,12	33,05±0,16
Araquidônico	C20:0	-	4,11±0,09	6,61±0,07	7,52±0,08	3,63±0,11	7,65±0,08	6,82±0,03	5,95±0,04	9,51±0,12
Miristoleico	C14:1	0,15±0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Palmitoleico	C16:1	0,11±0,01	-	-	-	-	-	-	-	1,72±0,02
Heptadecanoico	C17:1	0,08±0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Oleico	C18:1	2,77±0,03	25,66±0,14	21,27±0,13	17,06±0,12	22,70±0,14	18,63±0,12	24,34±0,13	28,36±0,11	1,16±0,02
Elaidico	C18:1	1,89±0,02	1,47±0,04	1,08±0,06	0,59±0,03	0,71±0,02	0,80±0,03	1,22±0,02	0,61±0,01	0,49±0,01
Linoleico	C18:2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,90±0,02
Linolênico	C18:3	0,62±0,01	0,43±0,01	-	0,79±0,01	0,47±0,02	0,24±0,01	0,25±0,01	0,33±0,01	0,40±0,01
Gadoleico	C20:1	-	-	-	-	-	-	-	-	2,88±0,09
Total		99,95	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

FONTE: o autor.

LEGENDA: (A): Estearato de zinco (inicial); Esterificação e transesterificação simultâneas do óleo hidrolisado - (B): após 240 min (T 140°C, RM 1:12, Cat 10%); (C): após 240 min (T 1600°C, RM 1:12, Cat 10%); (D): após 240 min (T 178°C, RM 1:10,11, Cat 6,98%), (E): após 240 min (T 180°C, RM 1:12, Cat 2%); (F): após 240 min (T 180°C, RM 1:12, Cat 10%); (G): após 240 min (T 180°C, RM 1:6 Cat 10%); Transesterificação do óleo de palma (H): após 240 min (T 180°C, RM 1:12, Cat 10%); Esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de microalga *A. obliquus* (I) após 120 min (T 178 °C, RM 1:10,11, Cat 6,98%). n: número de carbonos. m: número de insaturações.

A presença de ácidos graxos insaturados na composição do sólido catalítico aumentou após o uso em todos os casos. A presença de insaturações conduz a uma pequena redução no ponto de fusão dos sólidos catalíticos pois, de acordo com Taylor et al. (2006), a distorção na conformação, próprias do arranjo estereoquímico das ligações duplas, podem levar à perda da conformação *all-trans*, quando superiores a 30%. Em todos os casos analisados o total de insaturações ficaram abaixo de 30%.

Considerando a composição química dos sólidos catalíticos, foi possível calcular a massa molar média para os carboxilatos e os resultados obtidos encontram-se numa faixa de 260-270 g mol⁻¹ para os sólidos antes e após as reações de hidrólise do óleo de palma (TABELA 5.25 – A = 269,5; B = 266,0; C = 261,9; D = 260,9, E = 265,8; F = 265,9; G = 261,0, H = 260,5 e I = 262,4 g mol⁻¹) e numa faixa de 265-275 g mol⁻¹ para os sólidos antes e após as reações de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo hidrolisado e do óleo de microalga *A. obliquus* (TABELA 5.26 – A = 269,5; B = 269,0; C = 269,3; D = 268,4, E = 267,4; F = 269,2; G = 270,3, H=271,2 e I = 268,8 g mol⁻¹). Com os valores da massa molar média dos carboxilatos que constituem os sólidos catalíticos foi possível calcular os valores de *TON* e *TOF*. As massas molares adotadas para os cálculos foram 604,4 g mol⁻¹ (10,8% molar de Zn) para EZCom e 273,9 g mol⁻¹ para o AGL do óleo de palma, de 301,93 g mol⁻¹ para os monoésteres etílicos obtidos a partir do óleo de palma hidrolisado e de 319,90 g mol⁻¹ para os monoésteres etílicos obtidos a partir do óleo de microalga *A. obliquus*.

Os resultados obtidos para *TON* e *TOF* nas reações de hidrólise do óleo de palma são apresentados na TABELA 5.7 e os valores de *TON* e *TOF* obtidos nas reações de esterificação e transesterificação simultâneas são apresentados na TABELA 5.27. Os valores de *TON* obtidos para a hidrólise do óleo de palma demonstram uma boa capacidade de regeneração desses carboxilatos. Curiosamente, as experiências H2, H5, H6, H10, H11 e H15-17 (TABELA 5.7) apresentaram maiores valores para *TON*, indicando que o mesmo centro ativo pode formar entre 70 a 520 moléculas de FFA. Os valores de *TOF* obtidos para a hidrólise do óleo de palma para esses mesmos experimentos assinalaram a formação de 16 a 130 moléculas AGL h⁻¹, provando uma excelente atividade e regeneração do sítio catalítico após cada ciclo. Além disso, é possível verificar que o experimento H11 se destaca em relação aos outros, apresentando melhor atividade catalítica.

TABELA 5.27 – QUANTIFICAÇÃO DO NÚMERO DE *TURNOVER* (*TON*) E *TURNOVER FREQUENCY* (*TOF*) DAS REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO.

\bar{x} Σ	Condições				TON	TOF (h ⁻¹)	Fig. 51
	T(°C)	RM O:E	Cat (%)	Tempo (h)			
1	140	1:12	10	4	13,54	3,38	B
2	160	1:12	10	4	17,97	4,49	C
3	178	1:10,11	6,98	4	26,45	6,61	D
4	180	1:12	2	4	92,90	23,23	E
5	180	1:12	10	4	18,19	4,55	F
6	180	1:6	10	4	18,30	4,58	G
7	180	1:12	8	4	14,18	3,54	H
8	178	1:10,11	6,98	2	16,47	8,23	I

FONTE: o autor.

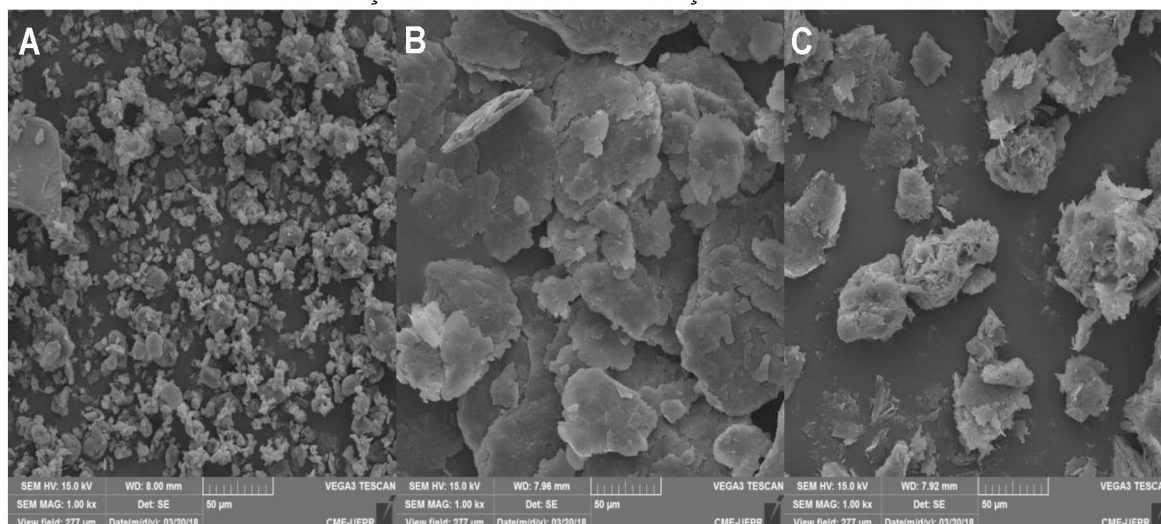
LEGENDA: T: temperatura; RM O:E: razão molar óleo:etanol; Cat: catalisador. Exp. 7 – transesterificação do óleo de palma refinado.

Os valores de *TON* obtidos nas reações de esterificação e transesterificação do óleo hidrolisado, demonstram uma boa capacidade de regeneração desses carboxilatos e, quando empregado uma menor quantidade de catalisador (Exp. 4 TABELA 5.27) maiores valores para *TON* são obtidos. Outrossim, os valores de *TON* são dependentes das condições empregadas como por exemplo, a temperatura e indicam que o mesmo centro ativo pode formar entre 13 a 93 moléculas de monoésteres etílicos. Os valores de *TOF* para esses mesmos experimentos assinalaram a formação de 3,4 a 23,2 moléculas monoésteres etílicos h⁻¹, provando uma excelente atividade e regeneração do sítio catalítico após cada ciclo. Além disso, foi possível verificar que o experimento 4 se destacou em relação aos demais, apresentando melhor atividade catalítica.

Na FIGURA 5.57 é mostrada a morfologia do cristal de uma amostra de EZCom antes e depois da hidrólise de TAG e da reação de esterificação e transesterificação simultânea do óleo hidrolisado. O EZCom exibe cristais na forma de placas e/ou folhas dispostas aleatoriamente (FIGURA 5.57 A). Observou-se que a forma cristalina do EZCom após a fusão e reestruturação (FIGURA 5.57 B e 5.57 C) é diferente do material de partida (FIGURA 5.57 A), apresentando melhor ordenação entres as partículas e bordas afiadas. Gönen et al. (2005), também observaram essas alterações durante a síntese de EZCom pelo processo de fusão.

Mesmo com a alteração na composição dos ácidos graxos que constituem o estearato de zinco após a hidrólise de TAG, testes de reuso do catalisador foram realizados. A TABELA 5.28 é apresentado os resultados da reutilização do catalisador EZCom por 5 vezes sob as condições de temperatura de 190 °C, RM (óleo:água) 1:31,5 e 6 % de catalisador, por 4 h.

FIGURA 5.57 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO EZCOM ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE HIDRÓLISE, ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS.



FONTE: o autor.

LEGENDA: (A) EZCom antes da hidrólise e esterificação e transesterificação simultâneas; (B) EZCom após a hidrólise a temperatura de 190 °C, razão molar óleo:água 1:31,5, 6% de catalisador após 240 min e (C) EZCom após a reação de esterificação e transesterificação simultânea a temperatura de 180 °C, razão molar óleo:etanol 1:12, 6% de catalisador após 120 min.

TABELA 5.28 – RESULTADO DA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR A TEMPERATURA – 190 °C, QUANTIDADE DE CATALISADOR - 6% E RAZÃO MOLAR DE ÓLEO:ÁGUA - 1:31,5.

Exp.	Teor (%)			
	TAG	DAG	MAG	AGL
Reação inicial	2,05±0,01	23,97±0,13	18,82±0,06	58,44±0,48
1º reuso	2,13±0,06	23,97±0,05	15,98±0,28	57,69±0,74
2º reuso	2,16±0,10	24,43±0,08	16,24±0,49	57,46±0,30
3º reuso	2,75±0,19	23,73±0,84	17,25±0,28	56,73±0,30
4º reuso	2,12±0,14	22,76±0,21	18,06±0,38	57,19±0,37
5º reuso	2,51±0,20	23,13±0,24	17,86±0,35	58,02±0,34

FONTE: o autor.

Apesar da alteração na composição química de estearato para o palmitato de zinco como mencionado anteriormente, o catalisador mostrou ser capaz de manter a conversão em experimentos sequenciais. Embora tenha havido um aumento ainda maior na desorganização lamelar proporcionada pelo aumento no teor de insaturados em sua composição, caracterizada por DRX (FIGURA 5.51 I) e da alteração do ponto de fusão observada no DSC (FIGURA 5.55 I), não se observou nenhuma impureza cristalina após os experimentos.

Testes de lixiviação de zinco foram realizados nos produtos de hidrólise e das reações de esterificação e transesterificação simultâneas a fim de se

complementar os estudos de caracterização e de recuperação dos materiais lamelares após o uso. As condições e os resultados obtidos para o teste de lixiviação nos produtos de hidrólise são mostrados na TABELA 5.29 e para os produtos da esterificação e transesterificação simultâneas são mostrados na TABELA 5.30. Para tanto, os testes foram realizados não apenas em amostras que apresentaram maior conteúdo em AGL, do mesmo modo, nos monoésteres etílicos obtidos do óleo hidrolisado e do óleo de microalga *A. obliquus* como também no óleo de palma refinado e no EZCom.

TABELA 5.29 – TEOR DE ZINCO DETERMINADO VIA ICP-OES NOS PRODUTOS DE HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA.

Amostra	Condições				Teor de Zinco (ppm)
	T (°C)	RM O:A	% CAT	Tempo (min)	
Óleo de Palma	-	-	-	-	12,73±0,45
EZCom	-	-	-	-	150.370,00±3,75
1	140	1:31,5	6	480	38,73±0,29
2	165	1:31,5	6	480	38,03±0,34
3	190	1:31,5	6	480	40,50±0,26
4	140	1:10	6	480	43,89±0,31
5° reuso	190	1:31,5	6	240	58,73±0,40

FONTE: o autor.

LEGENDA: T: temperatura; RM O:A: razão molar óleo:água; CAT: catalisador.

TABELA 5.30 – TEOR DE ZINCO DETERMINADO VIA ICP-OES NOS PRODUTOS DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DE ÓLEO HIDROLISADO E DE ÓLEO DE MICROALGA *A. obliquus*.

Amostra	Condições				Teor de Zinco (ppm)
	T (°C)	RM O:E	% CAT	Tempo (h)	
Óleo de Palma	-	-	-	-	12,73±0,45
EZCom	-	-	-	-	150.370,00±3,75
1	140	1:12	10	4	13,83±0,29
2	160	1:12	10	4	13,13±0,34
3	178	1:10,11	6,98	4	14,50±0,26
4	180	1:12	2	4	14,89±0,21
5	180	1:12	10	4	12,83±0,30
6	180	1:6	10	4	13,56±0,22
7	180	1:12	8	4	15,03±0,31
8	178	1:10,11	6,98	2	17,83±0,19

FONTE: o autor.

LEGENDA: T: temperatura; RM O:E: razão molar óleo:etanol; CAT: catalisador. Exp. 7 transesterificações do óleo de palma refinado.

A presença do zinco em óleos vegetais, de acordo com Dugo et al. (2004), depende de muitos fatores, pois estes podem ter origem no solo, fertilizantes, na indústrias ou em rodovias próximas às plantações, e serem incorporados ao óleo. Os metais também podem ser introduzidos durante o processo de produção (extração ou refino) ou por contaminação do equipamento no processamento. Já o teor de Zn determinado para o EZCom está de acordo com o estimado anteriormente (TABELAS 5.23 e 5.24 Exp. 1), ou seja, de aproximadamente 150.200 ppm.

Nota-se que a lixiviação de zinco para os produtos foi baixa, em média 0,03% em todos os casos abordados. Não há regulamentação para o teor de zinco em biocombustíveis. No entanto, o teor máximo de metais alcalinos (sódio ou potássio) e alcalino terrosos (cálcio e magnésio) no biodiesel é de 5,0 mg kg⁻¹. Ao passo que, se estes valores fossem estendidos ao zinco e após a hidroesterificação, a fração de ésteres estaria em desacordo com as especificações. Neste sentido, observou-se que o óleo de palma também estaria fora desta especificação ao passo que apresentou um teor de cerca de 13 mg kg⁻¹.

6. CONCLUSÃO

A produção de monoésteres a partir de microalgas é tecnicamente viável e para ser economicamente competitivo é necessário promover melhorias na genética e no metabolismo das microalgas, do mesmo modo, a otimização na produção, colheita e extração dos lipídios. A *Acutodesmus obliquus* provou ser uma boa fonte lipídica para a produção de monoésteres, pois não compete com as culturas alimentares como a soja, palma, girassol, entre outras que, atualmente são aplicadas para obtenção de monoésteres.

A microalga *A. obliquus* utilizada neste trabalho apresentou um teor lipídico total de $7,41 \pm 0,16\%$ em massa, em relação à biomassa seca. Aproximadamente 92% (aproximadamente 6,82% em massa) destes lipídios foram extraídos utilizando uma mistura de etanol:*n*-hexano 1:2 (V/V) num aparato Soxhlet, durante 12 h, enquanto rendimentos de extração mais baixos, de 58% (4,28%), foram obtidos num banho ultrassônico (2 h).

Ao juntar a extração assistida por ultrassom (40 min) à extração com Soxhlet (4 h), usando etanol:*n*-hexano 1:2 (V/V), foram obtidos altos rendimentos em lipídios, equivalentes à quantidade extraída por Soxhlet convencional em 12 h. Esta abordagem mostrou ser tecnicamente viável para recuperar o conteúdo lipídico da microalga, com uma redução significativa no tempo de extração.

Como mostrado neste trabalho, a mistura de etanol e *n*-hexano permitiu uma melhor recuperação dos lipídios de microalga quando comparados a outros solventes que são geralmente tóxicos, como metanol, clorofórmio e éter de petróleo, entre outros. Como o etanol é um solvente renovável, esse procedimento de extração atende parcialmente aos princípios da química verde.

Além da extração de lipídios, neste trabalho foram apresentados dados experimentais para a hidrólise em água subcrítica de óleo de palma refinado em que foi empregado o estearato de zinco como precursor catalítico. Os experimentos indicaram um significativo aumento na velocidade de reação quando comparados aos testes sem a presença de catalisador, proporcionada pela redução na energia de ativação de aproximadamente 3 vezes. O maior teor em ácidos graxos livre foi alcançado após 120 min de reação (71% em AGL) a 190 °C.

O modelo proposto no planejamento fatorial 2^3 com projeção estrela, em que a combinação adequada entre temperatura, razão molar óleo:água e percentual de catalisador, explicam aproximadamente 91% dos resultados obtidos.

Além disso, os parâmetros estimados para um modelo cinético apresentaram um bom ajuste para os dados experimentais de hidrólise de óleo de palma refinado. O modelo matemático utilizado se mostrou viável na predição de rendimentos de ácidos graxos livres, bem como para o teor de MAG, DAG e TAG, associados ao uso do estearato de zinco como catalisador.

Os parâmetros estimados para um modelo cinético de hidrólise dos TAG apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais de hidrólise de óleo de palma refinado e apresentou *rmsd* numa faixa de 7,5 a 8,8 % dentre as condições testadas. Além disso, o modelo matemático utilizado se mostrou viável na predição de rendimentos de ácidos graxos livres, MAG, DAG e TAG.

A conversão dos AGL e acilglicerídeos em monoésteres etílicos foi avaliada em um planejamento fatorial 2^3 com projeção estrela, em que a combinação adequada entre temperatura, razão molar óleo:água e percentual de catalisador, explicam aproximadamente 97% dos resultados obtidos. Outrossim, os dados cinéticos apresentados neste trabalho possibilitaram a redução de 180 min no tempo total de reação. O equilíbrio químico foi atingido após 60 min com rendimento de aproximadamente 91% em monoésteres etílicos (a 180 °C). A aplicação em matérias-primas brutas com elevada acidez e umidade, como o óleo de microalga, foi realizada e altos teores em monoésteres etílicos foram obtidos (81%).

A atividade catalítica dos carboxilatos de zinco em reações hidrólise, esterificação e transesterificação foi demonstrada, apresentando bons resultados. As análises mostraram que a estrutura lamelar do catalisador foi mantida após o uso, mas a composição química foi alterada em favor da intercalação dos ácidos graxos predominantes nas matérias-primas. A lixiviação de zinco para a fase hidrolisada e de éster foi mínima. O desempenho catalítico dos carboxilatos de zinco também foi muito bom em reações sequenciais de hidrólise seguida pela esterificação e transesterificação, que demonstra um bom potencial para aplicação do estearato de zinco em reações de hidroesterificação, independente do teor de acidez e umidade que a matéria prima possa apresentar.

Neste trabalho, foi possível verificar que o estearato de zinco realiza reações simultâneas de hidrólise, esterificação e transesterificação, mesmo em matérias primas com baixa umidade. Finalmente, alta frequência de *turnover* do sistema comprovou a sua grande estabilidade e capacidade de manutenção da atividade catalítica em reações sequenciais nas quais o sólido recuperado foi

reutilizado em novas etapas de reação, apresentando potencial para aplicação na indústria tanto oleoquímica como de combustíveis.

REFERÊNCIAS

- ABDELMOEZ, W.; MUSTAFA, A. Oleochemical Industry Future through Biotechnology. **Journal of Oleo Science**, v. 63, n. 6, p. 545–554, 2014.
- ADAMS, C.; GODFREY, V.; WAHLEN, B.; SEEFELDT, L.; BUGBEE, B. Understanding precision nitrogen stress to optimize the growth and lipid content tradeoff in oleaginous green microalgae. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 188–194, 2013.
- AGROENERGIA, E. Agroenergia em revista: microalgas. **Embrapa Agroenergia- Outras publicações técnicas (INFOTECA-E)**, v. Único, p. 60, 2016.
- ALMEIDA, L.; CORAZZA, M. L.; SASSAKI, G. L.; VOLL, F. A. P. Experimental study and kinetic modeling of waste frying soybean oil hydrolysis in subcritical water. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, p. 1–14, 2017.
- AMARO, H. M.; GUEDES, A. C.; MALCATA, F. X. Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel. **Applied Energy**, v. 88, n. 10, p. 3402–3410, 2011.
- ANP. Boletim mensal do biodiesel. .
- ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. **Modern Physical Organic Chemistry**. 2th ed. University Science Books, 2006.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word=>>. Acesso em: 28/8/2017.
- BABICZ, I. **Produção de diacilglicerois via hidrólise enzimática do óleo de palma**, 2009. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- BARMAN, S.; VASUDEVAN, S. Melting of saturated fatty acid zinc soaps. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 45, p. 22407–22414, 2006a.
- BARMAN, S.; VASUDEVAN, S. Contrasting melting behavior of zinc stearate and zinc oleate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 2, p. 651–654, 2006b.
- BATISTA, G.; SUREK, G. A. S.; BENINCÁ, C.; CORAZZA, M. L.; ZANOELO, E. F. Cyclic pressurization assisted extraction of lipids from microalgae for biodiesel production: Non-equilibrium and equilibrium data. **Fuel**, 2016.
- BAUMGARDT, F. J. L. **Extração de Óleo de Microalgas com Fluidos Pressurizados e Avaliação de sua Conversão em Monoésteres Graxos**, 2013. Universidade Federal do Paraná.
- BAUMGARDT, F. J. L.; FILHO, A. Z.; BRANDALIZE, M. V.; et al. Lipid content and fatty acid profile of *Nannochloropsis oculata* before and after extraction with conventional solvents and/or compressed fluids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 108, p. 89–95, 2016.
- BECKER, E. W. Micro algae as a source of protein. **Biotechnol Adv**, v. 25, p. 207–210, 2007.
- BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÁ, D. D.; COSTA, O. Y. A.; et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411–420, 2013.

BIERMANN, U.; BORNSCHEUER, U.; MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHÄFER, H. J. Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 3854–3871, 2011.

BONDIOLI, P.; BELLA, L. DELLA. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 107, n. 3, p. 153–157, 2005.

BORGES, A. DE J.; COLLICCHIO, E.; CAMPOS, G. A. A cultura da palma de óleo (*Elaeis guineenses* Jacq.) no Brasil e no mundo: aspectos agrônômicos e tecnológicos -uma revisão. **Revista Liberato**, v. 17, n. 27, p. 01-118, 2016..

BORRMANN, D.; ANDRADE, C. DE; LANFER-MARQUEZ, U. M. Chlorophyll degradation and formation of colorless chlorophyll derivatives during soybean (*glycine max* L. Merill) seed maturation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 5, p. 2030–2034, 2009.

BRANDALIZE, M. V.; COELHO, R. A.; ZANDONÁ FILHO, A.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L. Ultrasound-assisted oil extraction from microalgae (*Chlorella pyrenoidosa*) and its assessment for the production of fatty acid methyl esters. **BRAZILIAN ARCHIVES OF BIOLOGY AND TECHNOLOGY**, v. 60, p. e.160295, 2017.

BRASIL, B. DOS S. A. F.; GARCIA, L. C. Microalgas: Alternativas Promissoras para a Indústria. In: D. G. (Embrapa) Collares (Ed.); **Microalgas**. 10th ed., p.60, 2016. Brasília-DF: Embrapa Agroenergia.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - A questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Quimica Nova**, v. 27, n. 3, p. 472–482, 2004.

BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2010.

BRESSANI, A. P. P.; GARCIA, K. C. A.; HIRATA, D. B.; MENDES, A. A. Production of alkyl esters from macaw palm oil by a sequential hydrolysis/esterification process using heterogeneous biocatalysts: Optimization by response surface methodology. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 38, n. 2, p. 287–297, 2014.

CABRAL, P. S.; FILHO, A. Z.; VOLL, F. A. P.; CORAZZA, M. L. Kinetics of enzymatic hydrolysis of olive oil in batch and fed-batch system. **Appl Biochem Biotechnol**, v. 173, p. 1336–1348, 2014.

CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, 2008.

CENCIANI, K. Sustainable production of biodiesel by microalgae and its application in agriculture. **African Journal of Microbiology Research**, v. 5, n. 26, 2011.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 3, p. 126–131, 2008.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, p. 169–186, 2006.

CHOI, W. Y.; KANG, D. H.; LEE, S. Y.; LEE, H. Y. High quality biodiesel from marine

microalga, *Scenedesmus* sp. through in situ acid transesterification. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 90, n. 7, p. 1245–1252, 2015.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. Organic Chemistry. **The American Naturalist**, v. 1, p. 1265, 2012.

COLNAGO, L. A.; ENGELSBERG, M.; SOUZA, A. A.; BARBOSA, L. L. High-throughput, non-destructive determination of oil content in intact seeds by continuous wave-free precession NMR. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 3, p. 1271–1274, 2007.

COONEY, M.; YOUNG, G.; NAGLE, N. Extraction of bio-oils from microalgae. **Separation and Purification Reviews**, v. 38, n. 4, p. 291–325, 2009.

CORDEIRO, C. S. **Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de (trans)esterificação (m)etílica** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2008.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R. DA; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, 2011a.

COSTA, P.; PILLI, R.; PINHEIRO, S.; VASCONCELLOS, M. **Substâncias carboniladas e derivados**. 1ª ed. Porto Alegre/RS, 2003.

COUTINHO, P.; BOMTEMPO, J. V. Roadmap tecnológico em matérias-primas renováveis: Uma base para a construção de políticas e estratégias no Brasil. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 910–916, 2011.

CRUZ LIMA, A. A. DA; SZCZERBOWSKI, D.; ZANDONÁ FILHO, A.; et al. Choricystis minor var. minor lipids: Extraction using conventional and pressurized solvents and assessment of their potential to produce fatty acid methyl esters. **Algal Research**, v. 33, p. 28–35, 2018.

CTI, I. Algae: as tecnologias para microalgas começam a ganhar contornos no país. Disponível em: <<https://www.bioquimicabrasil.com/single-post/2016/11/20/Algae-as-tecnologias-para-microalgas-começam-a-ganhar-contornos-no-país>>. Acesso em 15/06/2016.

CUARESMA, M.; GARBAYO, I.; VEGA, J. M.; VÍLCHEZ, C. Growth and photosynthetic utilization of inorganic carbon of the microalga *Chlamydomonas acidophila* isolated from Tinto river. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 1, p. 158–162, 2006.

D'OCA, M. G. M.; VIÊGAS, C. V.; LEMÕES, J. S.; et al. Production of FAMES from several microalgal lipidic extracts and direct transesterification of the *Chlorella pyrenoidosa*. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 1533–1538, 2011.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776–792, 2009.

DEAN, J. A. LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 1, p. 1291, 1990.

DEMIRBAS, A. Use of algae as biofuel sources. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 12, p. 2738–2749, 2010.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from oilgae, biofixation of carbon dioxide by microalgae: A

- solution to pollution problems. **Applied Energy**, v. 88, n. 10, p. 3541–3547, 2011.
- DEMIRBAŞ, A. Production of biodiesel from algae oils. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 31, p. 163–168, 2009.
- DESROCHES, M.; ESCOUVOIS, M.; AUVERGNE, R.; CAILLOL, S.; BOUTEVIN, B. From vegetable oils to polyurethanes: Synthetic routes to polyols and main industrial products. **Polymer Reviews**, 2012.
- DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; VECHIATTO, W. W. D.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 416–423, 2007.
- DUGO, G.; PERA, L. LA; TORRE, G. L. LA; GIUFFRIDA, D. Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis. **Food Chemistry**, v. 87, p. 639–645, 2004.
- E. B., ITUEN. Computational (DFT) Simulations for Comparative Prediction of Chemical Reactivity and Stability of Linoleic and Stearic Acid Molecules. **International Journal of Computational and Theoretical Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 14–19, 2014.
- ESTEBAN, B.; RIBA, J. R.; BAQUERO, G.; RIUS, A.; PUIG, R. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 42, p. 164–171, 2012.
- FACCINI, C. S.; CUNHA, M. E. DA; MORAES, M. S. A.; et al. Dry washing in biodiesel purification: A comparative study of adsorbents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 3, p. 558–563, 2011.
- FAIRBANKS, M. Mercado Graxo. **Revista Química e Derivados**, p. 1–5, May. 2007.
- FLACH B., LIEBERZ A., R. A. EU Annual Biofuels Annual 2017. **USDA Foreign Agricultural Service**, v. 1, p. 1–44, 2017.
- GERPEN, J. VAN. Biodiesel processing and production. , v. 86, p. 1097–1107, 2005.
- GHASEMI, Y.; RASOUL-AMINI, S.; NASERI, A. T.; et al. Microalgae biofuel potentials (Review). **Applied Biochemistry and Microbiology**, v. 48, n. 2, p. 126–144, 2012.
- GHOREISHI, S. M.; MOEIN, P. Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 76, p. 24–31, 2013.
- GOKEL, G. W.; DEAN, J. A. **DEAN'S HANDBOOK OF ORGANIC CHEMISTRY**. 2th ed. 2004.
- GOMES, J. H.; CORDEIRO, C. S. Artigo Estudos Preliminares da Glicerólise do Óleo de Palma Catalisada por Carboxilatos Lamelares Preliminary Studies of Glycerolysis of Palm Oil Catalyzed by Layered Resumo Estudos Preliminares da Glicerólise do Óleo de Palma Catalisada por Carboxilatos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 3–10, 2017.
- GOMES, M. M. D. R. Produção de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe. **Dissertação de Mestrado, Escola de Química, UFRJ**, p. 93, 2009.

GONÇALVES, J. DE A.; RAMOS, A. L. D.; ROCHA, L. L. L.; et al. Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 24, p. 54–64, 2011.

GÖNEN, M.; BALKÖSE, D.; İNAL, F.; ÜLKÜ, S. Zinc Stearate Production by Precipitation and Fusion Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 6, p. 1627–1633, 2005.

GONZALEZ-FERNANDES, C.; MUÑOZ, R. **Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts: From Feedstock Cultivation to End-Products**. 1ª ed. Cambridge/UK: Joe Hayton, 2017.

GRIFFITHS, M. J.; HILLE, R. P. VAN; HARRISON, S. T. L. Lipid productivity, settling potential and fatty acid profile of 11 microalgal species grown under nitrogen replete and limited conditions. **Journal of Applied Phycology**, v. 24, n. 5, p. 989–1001, 2012.

GUIMARÃES FREIRE, D. M.; SOUSA, J. S. DE; CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. D. A. Biotechnological methods to produce biodiesel. **Biofuels**. p.315–337, 2011.

GUNSTONE, F. D. Reaction of oxygen and unsaturated fatty acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n. 2, p. 441–447, 1984.

GUNSTONE, F. D.; HAMILTON, R. J. **Oleochemical manufacture and applications**. 1ª ed. Sheffield/England, 2001.

HAIK, Y.; SELIM, M. Y. E.; ABDULREHMAN, T.; ASME. **Combustion of raw algae oil and its methyl ester in a diesel engine**. 2010.

HALIM, R.; HARUN, R.; DANQUAH, M. K.; WEBLEY, P. A. Microalgal cell disruption for biofuel development. **Applied Energy**, v. 91, n. 1, p. 116–121, 2012.

HAMILTON, R. J.; KALU, C.; PRISK, E.; PADLEY, F. B.; PIERCE, H. Chemistry of free radicals in lipids. **Food Chemistry**, v. 60, n. 2, p. 193–199, 1997.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acids methyl from lipids. **Lab. Pract.**, v. 22, n. October, p. 474–476, 1973.

HIDALGO, F. J.; ZAMORA, R. Peptides and proteins in edible oils: Stability, allergenicity, and new processing trends. **Trends in Food Science and Technology**, v. 17, p. 56–63, 2006.

HILL, K. Fats and oils as oleochemical raw materials. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1255–1264, 2000.

HO, S. H.; CHEN, C. Y.; CHANG, J. S. Effect of light intensity and nitrogen starvation on CO₂ fixation and lipid/carbohydrate production of an indigenous microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 244–252, 2012.

JORGE, N. **Química e Tecnologia de Óleos Vegetais**. 2009.

KANAKRAJ, S.; DIXIT, S. A comprehensive review on degummed biodiesel. **Biofuels**, v. 7, n. 5, p. 537–548, 2016.

KANDA, L. R. S.; CORAZZA, M. L.; ZATTA, L.; WYPYCH, F. Kinetics evaluation of the ethyl esterification of long chain fatty acids using commercial montmorillonite K10 as catalyst. **Fuel**, v. 193, p. 265–274, 2017.

KHOTIMCHENKO, S. V.; YAKOVLEVA, I. M. Lipid composition of the red alga

- Tichocarpus crinitus exposed to different levels of photon irradiance. **Phytochemistry**, v. 66, p. 73–79, 2005.
- KIM, Y. H.; CHOI, Y. K.; PARK, J.; et al. Ionic liquid-mediated extraction of lipids from algal biomass. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 312–315, 2012.
- KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. Title :The Biodiesel Handbook. **AOCS Press**, v. 1, p. 42–61, 2005.
- KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. VAN. **Biodiesel Handbook (2nd Edition)**. 2010.
- KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. VAN. **The Biodiesel Handbook: Second Edition**. 2010.
- KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 24, n. 68, p. 223–253, 2010.
- KUSS, V. V.; KUSS, A. V.; ROSA, R. G. DA; ARANDA, D. A. G.; CRUZ, Y. R. Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1013–1020, 2015.
- LASCARAY, L. Industrial fat splitting. **Journal of the American Oil Chemist' Society**, v. 29, p. 362–366, 1952.
- LEE, D. H. Algal biodiesel economy and competition among bio-fuels. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 43–49, 2011.
- LEMOS, E. G. M. ; STRADIOTTO, N. R. **Bioenergia: desenvolvimento, pesquisa e inovação**. São Paulo/SP, 2012.
- LI, Y.; HAN, F.; XU, H.; et al. Potential lipid accumulation and growth characteristic of the green alga *Chlorella* with combination cultivation mode of nitrogen (N) and phosphorus (P). **Bioresource Technology**, v. 174, p. 24–32, 2014.
- LIMA, A. A. DA C. **Extração de Óleo da Microalga *Choricystis minor* var. *minor* em Sistemas Pressurizados e Avaliação de suas Propriedades para Aplicação em Biodiesel**, Universidade Federal do Paraná, 2017.
- LIU, Y.; LU, H.; AMPONG-NYARKO, K.; et al. Kinetic studies on biodiesel production using a trace acid catalyst. **Catalysis Today**, v. 264, p. 55–62, 2015.
- LMC; INTERNATIONAL. Oleochemicals Report 2018. **Oilseeds & Oil Report**, v. 1, p. 21, 2018.
- LUCCHESI, K. W.; BATISTA, F. R. M.; CAMPINAS, U. E. DE; ALIMENTOS, E. DE. PROPRIEDADES FÍSICAS DO ÓLEO E DO BODIESEL DA. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, p. 1–9, Florianópolis/SC. Oct. 2014.
- MACIERZANKA, A.; SZELAG, H. Esterification Kinetics of Glycerol with Fatty Acids in the Presence of Zinc Carboxylates: Preparation of Modified Acylglycerol Emulsifiers. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, n. 24, p. 7744–7753, 2004.
- MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. Tecnologia para Produção de Óleo de Soja: Descrição das Etapas, Equipamentos, Produtos e Subprodutos. **Embrapa, Londrina, PR**, v. 171, p. 1–40, 2001.
- MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. DE. Solubilidade das substâncias

orgânicas. **Quimica Nova**, v. 36, n. 8, p. 1248–1255, 2013.

MENEZES, R. S.; LELES, M. I. G.; SOARES, A. T.; et al. Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel. **Quimica Nova**, v. 36, n. 1, p. 10–15, 2013.

MERCER, P.; ARMENTA, R. E. Developments in oil extraction from microalgae. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 2011.

MICIC, R. D.; TOMIĆ, M. D.; KISS, F. E.; NIKOLIĆ-DJORIĆ, E. B.; SIMIKIĆ, M. D. Optimization of hydrolysis in subcritical water as a pretreatment step for biodiesel production by esterification in supercritical methanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 103, p. 90–100, 2015.

MILLEDGE, J. J. Commercial application of microalgae other than as biofuels: A brief review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, 2011.

MILLIREN, A. L.; WISSINGER, J. C.; GOTTUMUKALA, V.; SCHALL, C. A. Kinetics of soybean oil hydrolysis in subcritical water. **Fuel**, v. 108, p. 277–281, 2013.

MOQUIN, P. H. L.; TEMELLI, F. Kinetic modeling of hydrolysis of canola oil in supercritical media. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 45, n. 1, p. 94–101, 2008.

MOREIRA, A. B. R. **Seleção de fontes de lipases para síntese de biodiesel por transesterificação enzimática do óleo de palma com etanol**, Universidade de São Paulo, 2007.

MUNIZ-WYPYCH, A. S.; OLIVEIRA, D. C. DE; RAMOS, L. P.; OLIVEIRA, A. R. S.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. Poly(alkyl acrylates) as Pour Point Improvers for Biofuels. **Macromolecular Symposia**, v. 368, p. 40–48, 2016.

NAHUM, J. S.; MALCHER, A. T. C. Territorial dynamics of the agrarian space in the Amazon: the palm culture of palm oil in micro region of Tome-Açu (PA). **Confins. Revue franco-brésilienne de géographie/Revista franco-brasilera de geografia**, v. 16, p. 1–18, 2012.

NAYLOR, R. L.; HIGGINS, M. M. The political economy of biodiesel in an era of low oil prices. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2017.

NIELSEN, R. B.; KONGSHAUG, K. O.; FJELLVÅG, H. Delamination, synthesis, crystal structure and thermal properties of the layered metal-organic compound Zn(C₁₂H₁₄O₄). **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 1002–1007, 2008.

OECD/FAO. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2015-2024: HIGHLIGHTS**. 2015.

OIL WORLD. Most consumed fat materials in the world. .

OKA, H.; YAMAGO, S.; YOSHIDA, J.; KAJIMOTO, O. Evidence for a hydroxide ion catalyzed pathway in ester hydrolysis in supercritical water. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 41, n. 4, p. 623–625, 2002.

ONCEL, S. S. Microalgae for a macroenergy world. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 26, p. 241–264, 2013.

PARANJAPE, K.; LEITE, G. B.; HALLENBECK, P. C. Effect of nitrogen regime on microalgal lipid production during mixotrophic growth with glycerol. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 778–786, 2016.

- PATAI, S. **The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters**. 1th ed. Jerusalem, Israel: John Wiley & Sons, 1969.
- PEREIRA, C. M. P.; HOBUSS, C. B.; MACIEL, J. V.; et al. Biodiesel renovável derivado de microalgas: avanços e perspectivas tecnológicas. **Química Nova**, 2012.
- PEREIRO, A. B.; RODRÍGUEZ, A. Effective extraction in packed column of ethanol from the azeotropic mixture ethanol + hexane with an ionic liquid as solvent. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, p. 80–85, 2009.
- PETKOWICZ, C. L. O. . ET AL. **Bioquímica: Aulas práticas**. 7ª ed. Curitiba/PR, 2007.
- PINTO, J. S. S.; LANÇAS, F. M. Hydrolysis of corn oil using subcritical water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 1, p. 85–89, 2006.
- POULLI, K. I.; MOUSDIS, G. A.; GEORGIU, C. A. Monitoring olive oil oxidation under thermal and UV stress through synchronous fluorescence spectroscopy and classical assays. **Food Chemistry**, v. 117, p. 499–503, 2009.
- QIN, C.; WANG, X.; WANG, E.; XU, L. Synthesis, structures and thermal properties of three new two-dimensional coordination networks assembled by lanthanide salts and carboxylate ligand. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, n. 2, p. 417–423, 2006.
- RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 2–15, 2013.
- RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, 2006.
- RAMOS, L. P.; BRUGNAGO, R. J.; SILVA, F. R. DA; CORDEIRO, C. S.; WYPYCH, F. Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos utilizando carboxilatos lamelares de zinco como catalisadores bifuncionais. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 46–54, 2015.
- RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; et al. Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, 2017.
- RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel Production Technologies. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.
- REICHARDT, C. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. 2003.
- REINOSO, D. M.; DAMIANI, D. E.; TONETTO, G. M. Zinc carboxylic salts used as catalyst in the biodiesel synthesis by esterification and transesterification: Study of the stability in the reaction medium. **Applied Catalysis A: General**, v. 449, p. 88–95, 2012.
- REINOSO, D. M.; DAMIANI, D. E.; TONETTO, G. M. Efficient production of biodiesel from low-cost feedstock using zinc oleate as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 26–31, 2015a.
- REINOSO, D. M.; FERREIRA, M. L.; TONETTO, G. M. Study of the reaction mechanism of the transesterification of triglycerides catalyzed by zinc carboxylates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 377, p. 29–41, 2013.
- RENUKA, N.; GULDHE, A.; SINGH, P.; et al. Evaluating the potential of cytokinins for biomass and lipid enhancement in microalga *Acutodesmus obliquus* under nitrogen

stress. **Energy Conversion and Management**, v. 140, p. 14–23, 2017.

REYES, Y.; CHENARD, G.; ARANDA, D.; et al. Biodiesel production by hydroesterification of microalgal biomass using heterogeneous catalyst. **Natural Science**, v. 04, n. 10, p. 778–783, 2012.

ROCHA, L. L. L.; RAMOS, A. L. D.; ANTONIOSI, N. R.; et al. Production of Biodiesel by a Two-Step Niobium Oxide Catalyzed Hydrolysis and Esterification. **Letters in Organic Chemistry**, v. 7, n. 7, p. 571–578, 2010.

ROY, M. M.; WANG, W.; ALAWI, M. Performance and emissions of a diesel engine fueled by biodiesel-diesel, biodiesel-diesel-additive and kerosene-biodiesel blends. **Energy Conversion and Management**, v. 84, p. 164–173, 2014.

SANTOS, L. K. DOS; HATANAKA, R. R.; OLIVEIRA, J. E. DE; FLUMIGNAN, D. L. Experimental factorial design on hydroesterification of waste cooking oil by subcritical conditions for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 114, p. 574–580, 2017.

SANTOS, P. R. S. DOS; VOLL, F. A. P.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L. Esterification of fatty acids with supercritical ethanol in a continuous tubular reactor. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 126, p. 25–36, 2017.

SCHERER, M. D. **Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) da Produção de Biodiesel de Microalgas Cultivadas em Fotobiorreatores Compactos Industriais**, 2015. Universidade Federal do Paraná - UFPR.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: Como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247–251, 2001.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: A review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 1998.

SHANKS, A. L.; MCCULLOCH, A. Topographically generated fronts, very nearshore oceanography, and the distribution of chlorophyll, detritus, and selected diatom and dinoflagellate taxa. **Marine Biology**, v. 143, n. 5, p. 969–980, 2003.

SHEN, Y.; PEI, Z.; YUAN, W.; MAO, E. Effect of nitrogen and extraction method on algae lipid yield. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v. 2, n. 1, p. 51–57, 2009.

SILVA LISBOA, F. DA; COSTA GARDOLINSKI, J. E. F. DA; CORDEIRO, C. S.; WYPYCH, F. Layered metal laurates as active catalysts in the methyl/ethyl esterification reactions of lauric acid. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 1, p. 46–56, 2012.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel : A review. , v. 14, p. 200–216, 2010.

SMEDES, F.; THOMASEN, T. K. Evaluation of the Bligh and Dyer lipid determination method. **Marine Pollution Bulletin**, v. 32, n. 8–9, p. 681–688, 1996.

SOARES, D.; MARIANO, A. B.; BECKER, A. G.; et al. Metodologias para obtenção de biomassa e extração de lipídeos de microalgas marinhas. In: C. V. L. G. e Editora (Ed.); **Dossiê de Pesquisa Fontes Renováveis de Energia**. 1ª ed., p.147–159, 2010.

SOARES, L. I.; HAMERSKI, F.; BASSO, H. R.; et al. Liquid-liquid equilibrium of the system glycerolized olive oil + ethanol + glycerol for diacylglycerol enrichment. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 124, p. 38–42, 2018.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. 10ª ed. 2012.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic Chemistry**. 10th ed. N.J.: John Wiley & Sons: Hoboken, 2011.

SOUZA, L. DOS S. DE. **Caracterização Morfofisiológica, Produção de Lipídios e Carotenóides em Diferentes Condições de Cultivo de Duas Microalgas com Potencial Biotecnológico**, Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

SOUZA, L. S.; SIMIONI, C.; BOUZON, Z. L.; et al. Morphological and ultrastructural characterization of the acidophilic and lipid-producer strain *Chlamydomonas acidophila* LAFIC-004 (Chlorophyta) under different culture conditions. **Protoplasma**, v. 254, n. 3, p. 1385–1398, 2017.

STILL, G. Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data. Disponível em: <<https://www.thermo.com/research/kdb/hc/vle/showvle.php?vleid=4117>>. Acesso em: 18/7/2018.

SU, C.-H.; CHIEN, L.-J.; GOMES, J.; et al. Factors affecting lipid accumulation by *Nannochloropsis oculata* in a two-stage cultivation process. **Journal of Applied Phycology**, v. 23, n. 5, p. 903–908, 2011.

TAHER, H.; AL-ZUHAIR, S.; AL-MARZOUQI, A. H.; HAIK, Y.; FARID, M. M. A Review of Enzymatic Transesterification of Microalgal Oil-Based Biodiesel Using Supercritical Technology. **Enzyme Research**, v. 2011, p. 1–25, 2011.

TAUTORUS, C. L.; LOW, N. H. Chemical aspects of chlorophyll breakdown products and their relevance to canola oil stability. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 70, n. 9, p. 843–847, 1993.

TAYLOR, R. A.; ELLIS, H. A. Room temperature molecular and lattice structures of a homologous series of anhydrous zinc(II) n-alkanoate. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 68, n. 1, p. 99–107, 2007.

TAYLOR, R. A.; ELLIS, H. A.; MARAGH, P. T.; WHITE, N. A. S. The room temperature structures of anhydrous zinc(II) hexanoate and pentadecanoate. **Journal of Molecular Structure**, v. 787, n. 1–3, p. 113–120, 2006.

TOBERGTE, D. R.; CURTIS, S. **Food Lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology**. 2013.

TOKARSKI, D. **Perspectiva para o Biodiesel no Brasil e no Mundo**. Brasília/DF, 2018.

VAHDAT, N.; SATHER, G. A. Prediction of multicomponent azeotrope composition and temperature. **The Chemical Engineering Journal**, v. 31, n. 2, p. 86–96, 1985.

VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. D. C. E. Algas: Da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica. **Química Nova**, 2004.

VIJAY KUMAR, M.; VEERESH BABU, A.; RAVI KUMAR, P. The impacts on combustion, performance and emissions of biodiesel by using additives in direct injection diesel engine. **Alexandria Engineering Journal**, v. 57, n. 1, p. 509–516, 2017.

VLAEMINCK, B.; FIEVEZ, V.; CABRITA, A. R. J.; FONSECA, A. J. M.; DEWHURST, R. J. Factors affecting odd- and branched-chain fatty acids in milk: A review. **Animal Feed Science and Technology**, 2006.

VOLL, F. A. P. **Produção e separação de diacilglicerol a partir do triacilglicerol do óleo de palma**. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2011.

VOLL, F. A. P.; ZANETTE, A. F.; CABRAL, V. F.; et al. Kinetic modeling of solvent-free lipase-catalyzed partial hydrolysis of palm oil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 168, n. 5, p. 1121–1142, 2012.

WANG, W. C.; NATELSON, R. H.; STIKELEATHER, L. F.; ROBERTS, W. L. Product sampling during transient continuous countercurrent hydrolysis of canola oil and development of a kinetic model. **Computers and Chemical Engineering**, v. 58, p. 144–155, 2013.

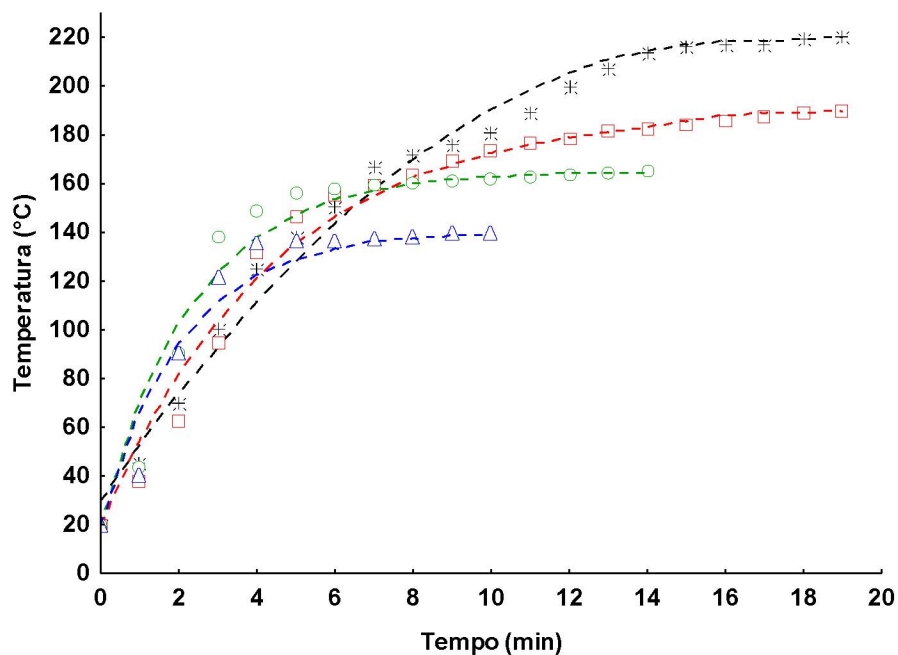
XIN, L.; HONG-YING, H.; YU-PING, Z. Growth and lipid accumulation properties of a freshwater microalga *Scenedesmus* sp. under different cultivation temperature. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3098–3102, 2011.

YANG, F.; CHENG, C.; LONG, L.; et al. Extracting Lipids from Several Species of Wet Microalgae Using Ethanol at Room Temperature. **Energy Fuels**, v. 29, p. 2380–2386, 2015.

ZHU, Y.; ALBRECHT, K. O.; ELLIOTT, D. C.; HALLEN, R. T.; JONES, S. B. Development of hydrothermal liquefaction and upgrading technologies for lipid-extracted algae conversion to liquid fuels. **Algal Research**, v. 2, n. 4, p. 455–464, 2013.

8. APÊNDICE 1 – FIGURAS DE CINÉTICAS

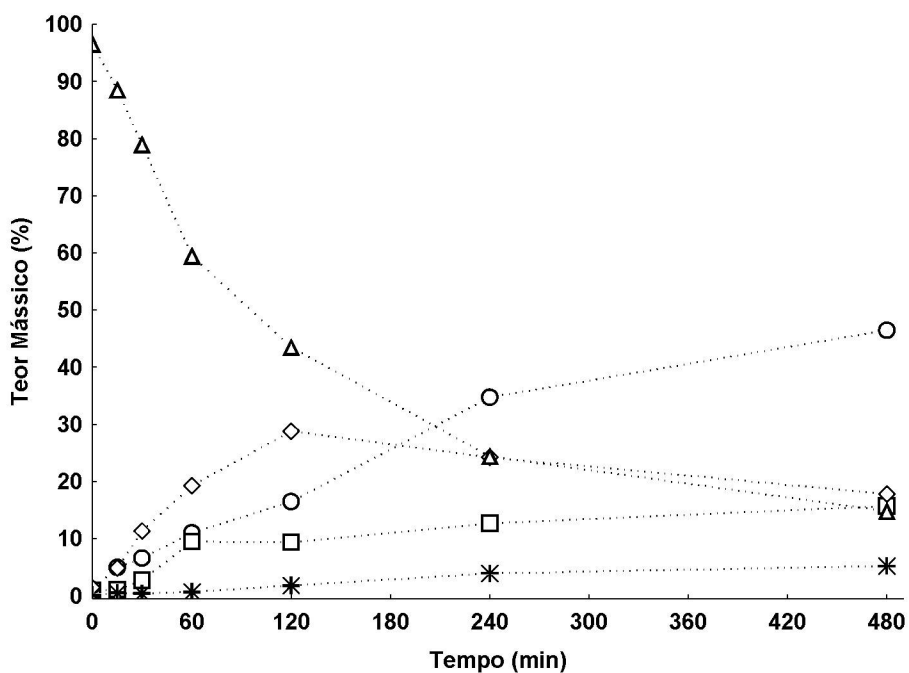
FIGURA A1-1 - CURVAS DE TEMPERATURA COM DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS.



FONTE: O autor.

LEGENDA: Δ experimental – 140 °C, --- calculado – 140 °C. \circ experimental – 165 °C, --- calculado – 165 °C. \square experimental – 190 °C, --- calculado – 190 °C. $*$ experimental – 220 °C, --- calculado – 220 °C.

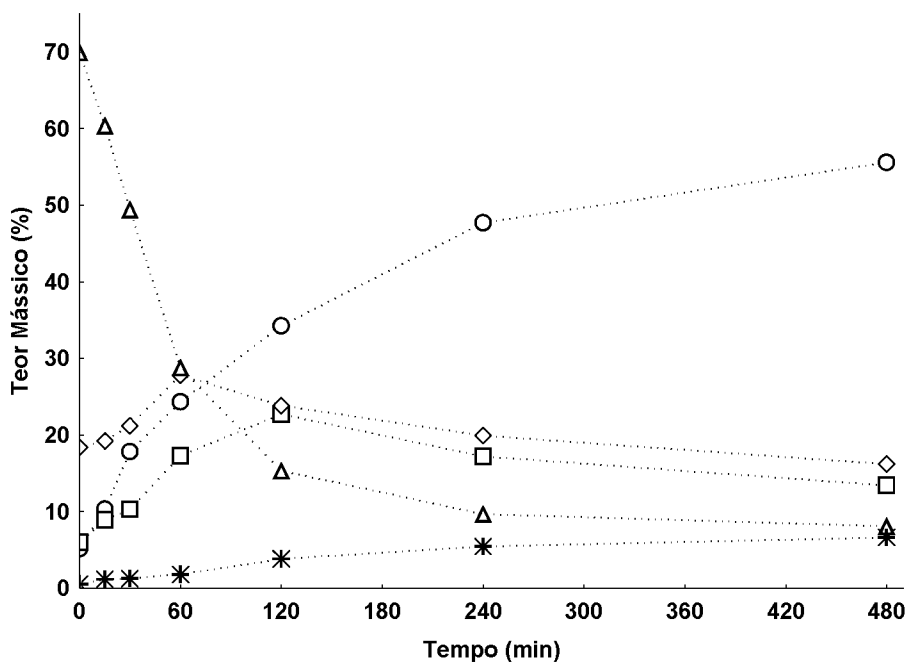
FIGURA A1-2 – CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO OPR A T 140 °C, RM 1:31,5 E CAT 6%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: \circ AGL; Δ TAG; \diamond DAG; \square MAG; $*$ GLY.

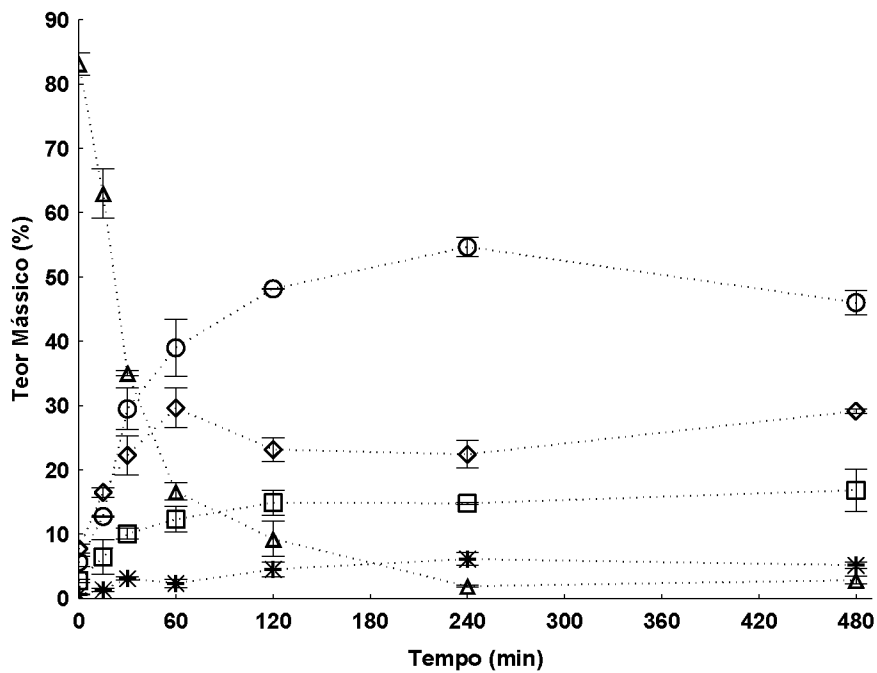
FIGURA A1-3 – CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO OPR A T 165 °C, RM 1:31,5 E CAT 6%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY.

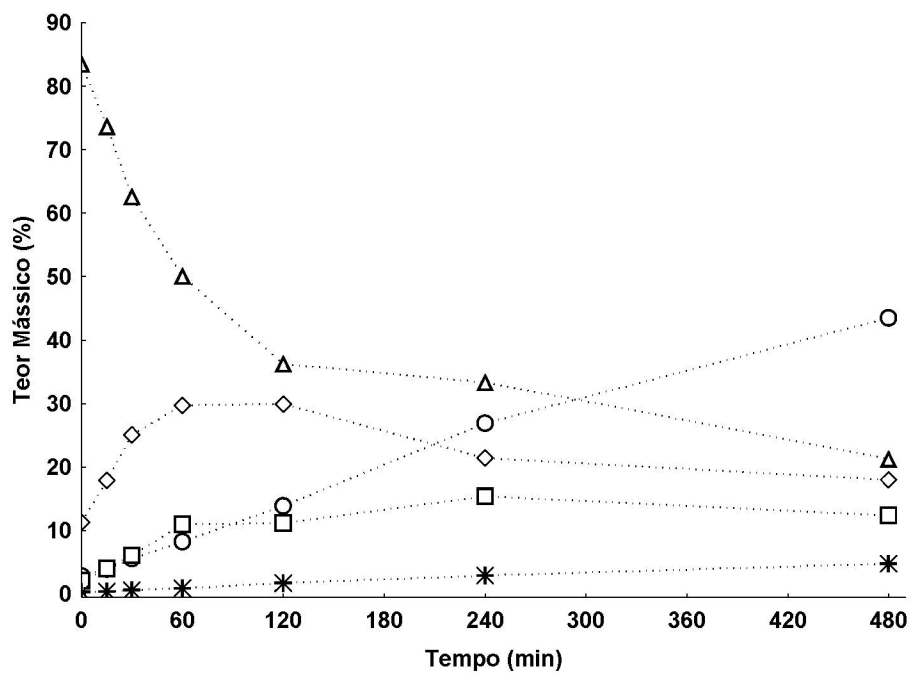
FIGURA A1-4 – CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO OPR A T 190 °C, RM 1:31,5 E CAT 6%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY.

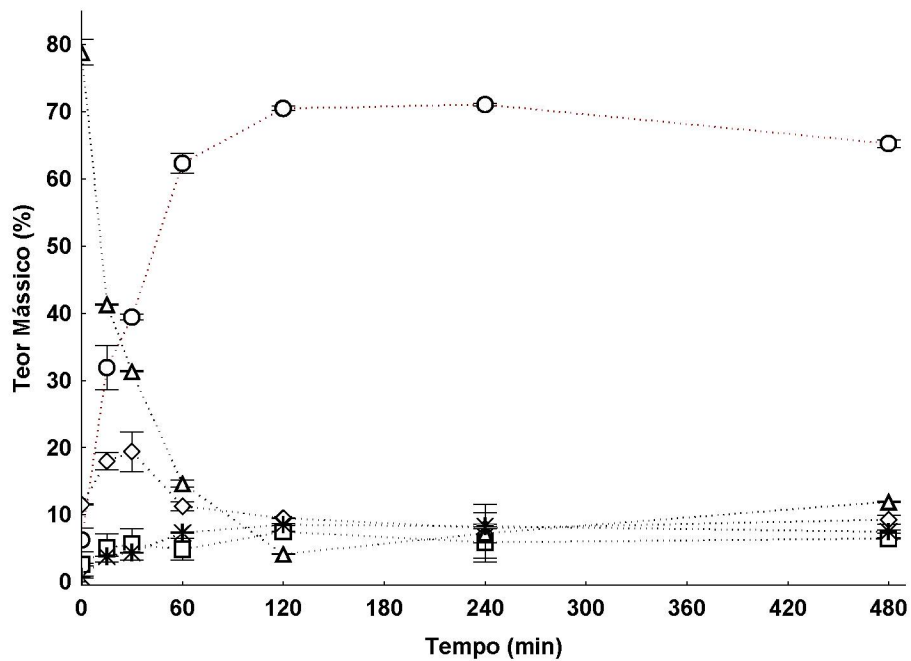
FIGURA A1-5 – CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO OPR A T 140 °C, RM 1:10 E CAT 10%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY.

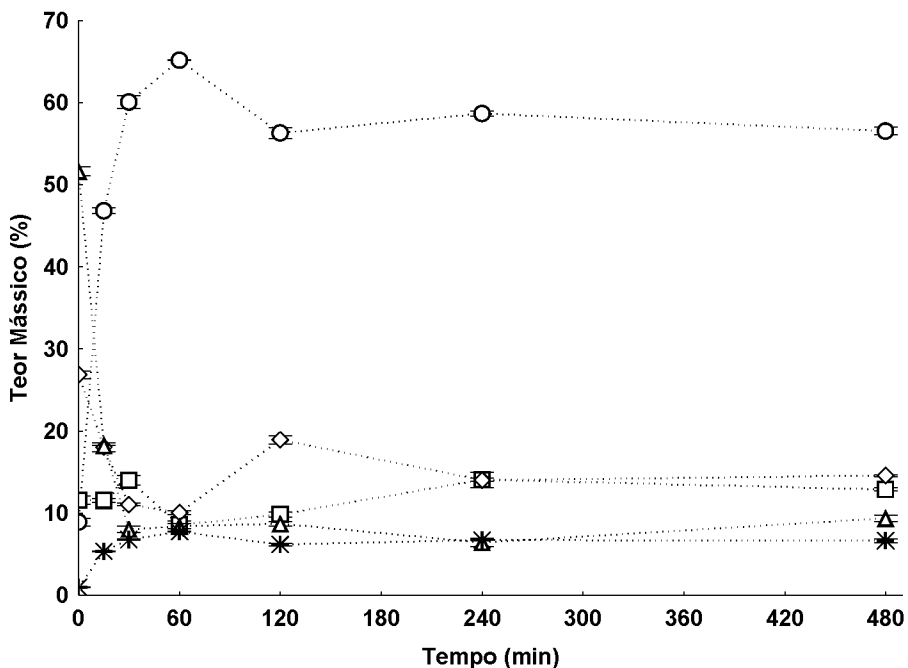
FIGURA A1-6 – CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO OPR A T 190 °C, RM 1:63 E CAT 6%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY.

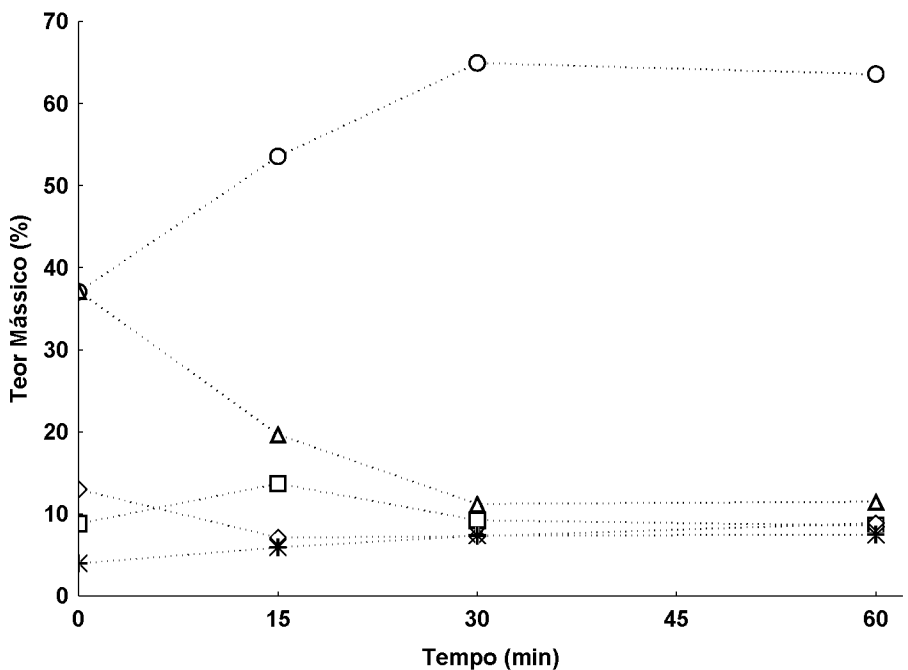
FIGURA A1-7 – CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO OPR A T 220 °C, RM 1:63 E CAT 6%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY.

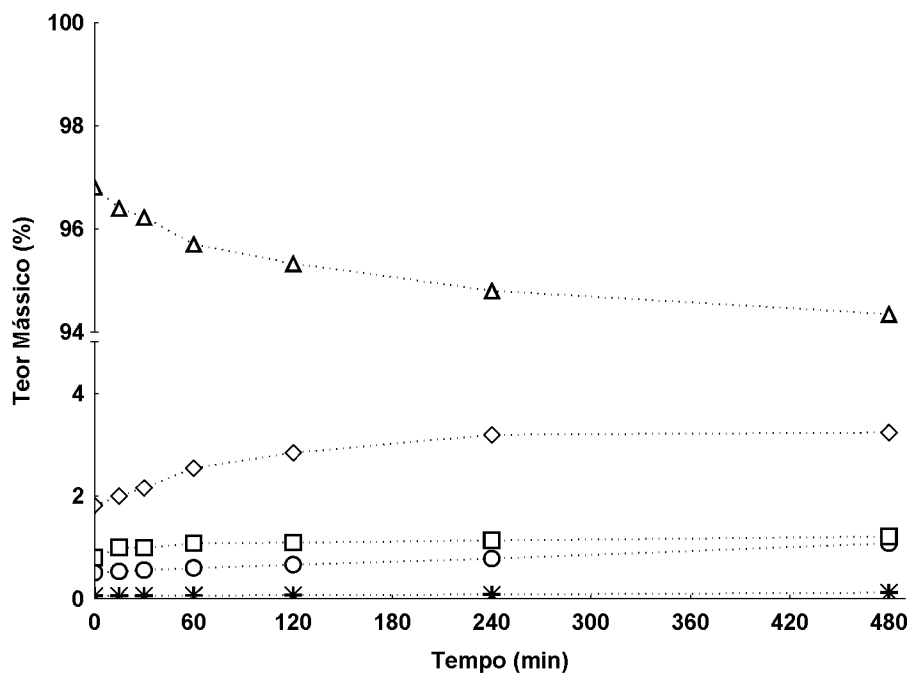
FIGURA A1-8 – CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO OPR A T 250 °C, RM 1:191 E CAT 6%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY.

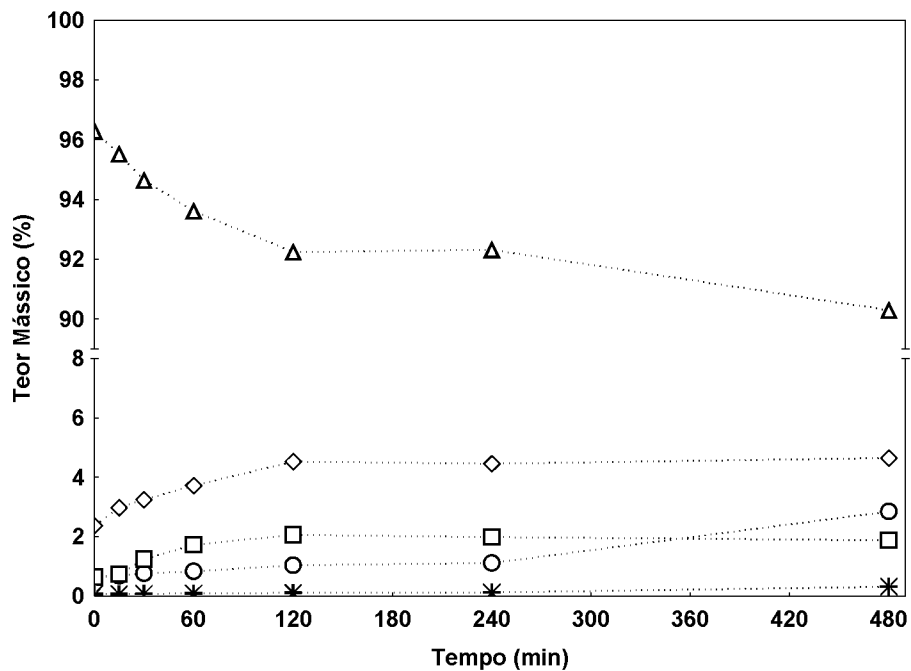
FIGURA A1-9 – CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO OPR A T 140 °C, RM 1:31,5.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY.

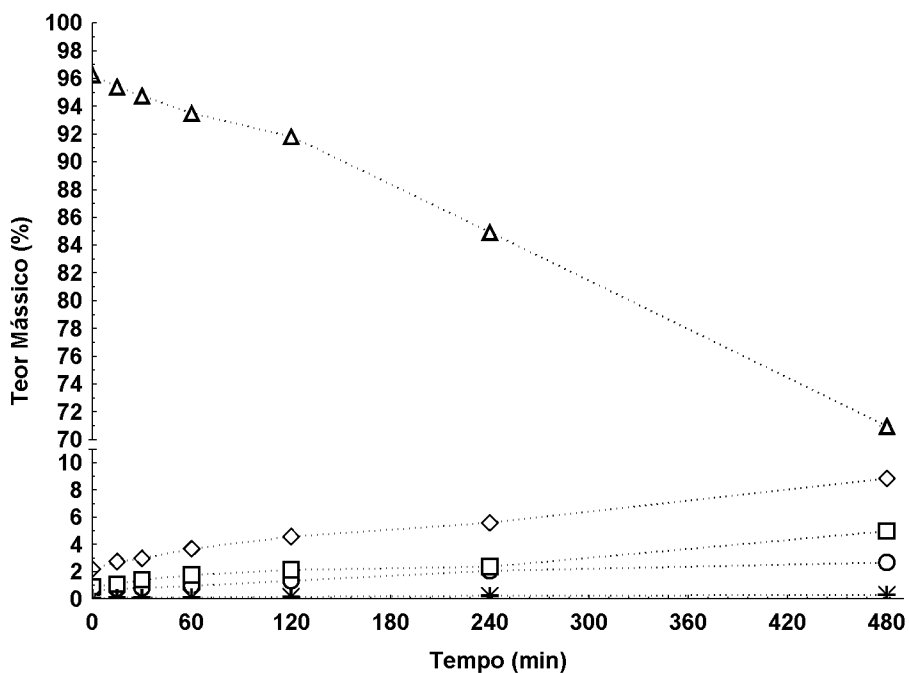
FIGURA A1-10 – CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO OPR A T 165 °C, RM 1:31,5.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY.

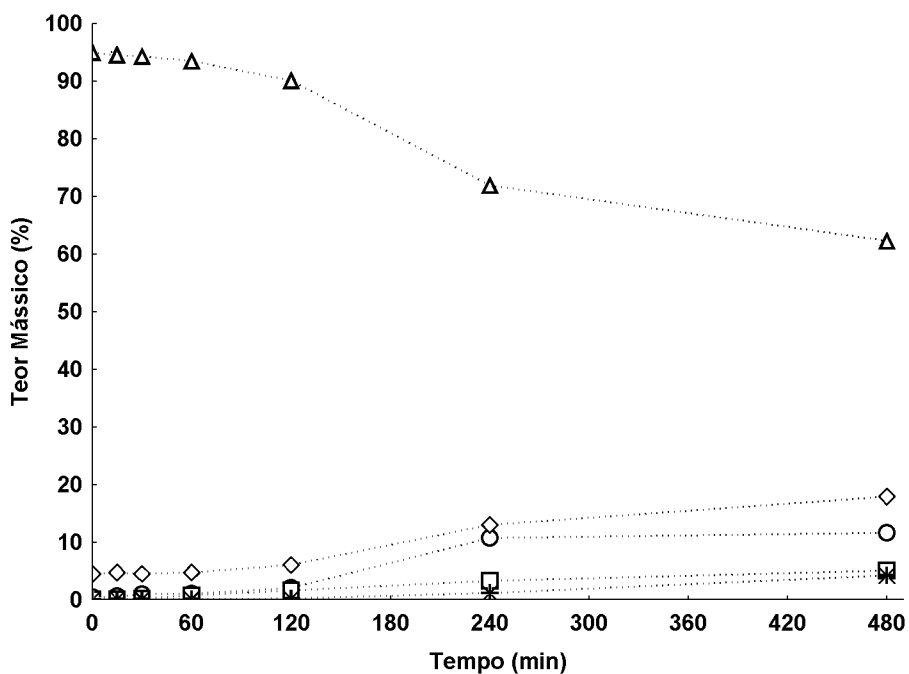
FIGURA A1-11 – CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO OPR A T 190 °C, RM 1:31,5.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY.

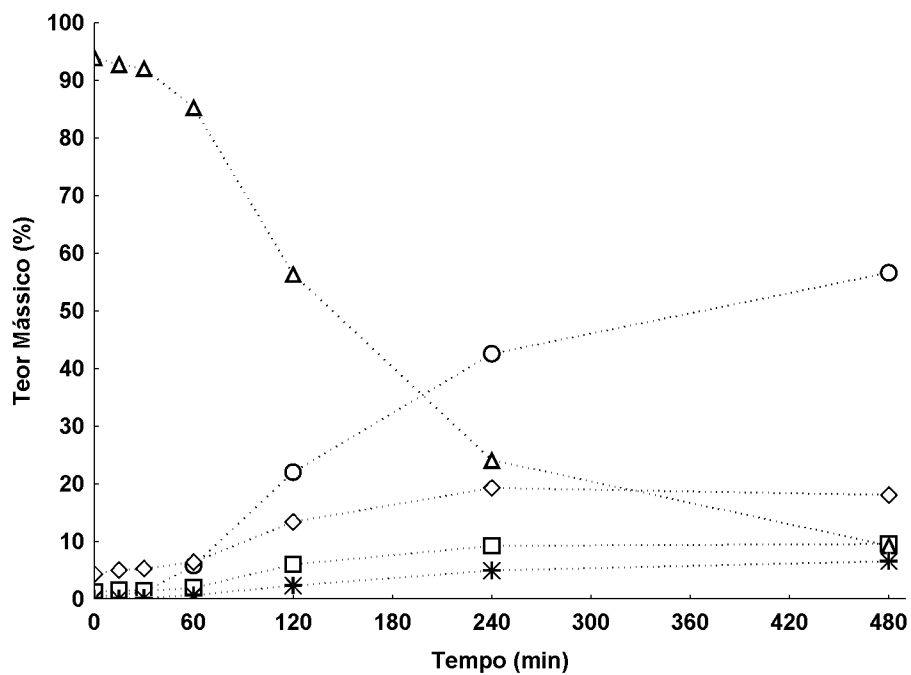
FIGURA A1-12 – CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO OPR A T 190 °C, RM 1:63.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY.

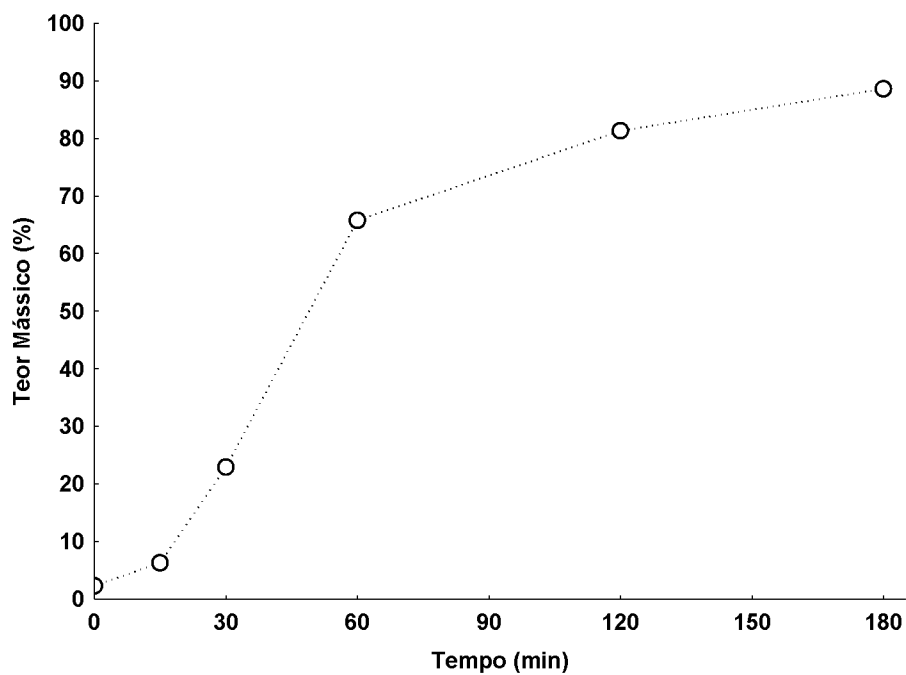
FIGURA A1-13 – CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO OPR A T 220 °C, RM 1:63.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY.

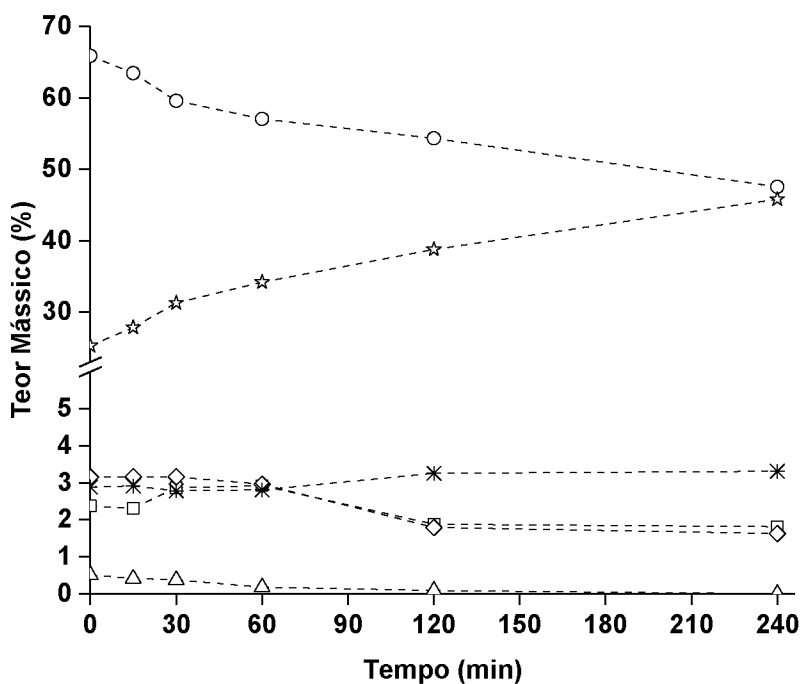
FIGURA A1-14 – CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO OPR A T 250 °C, RM 1:191.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL.

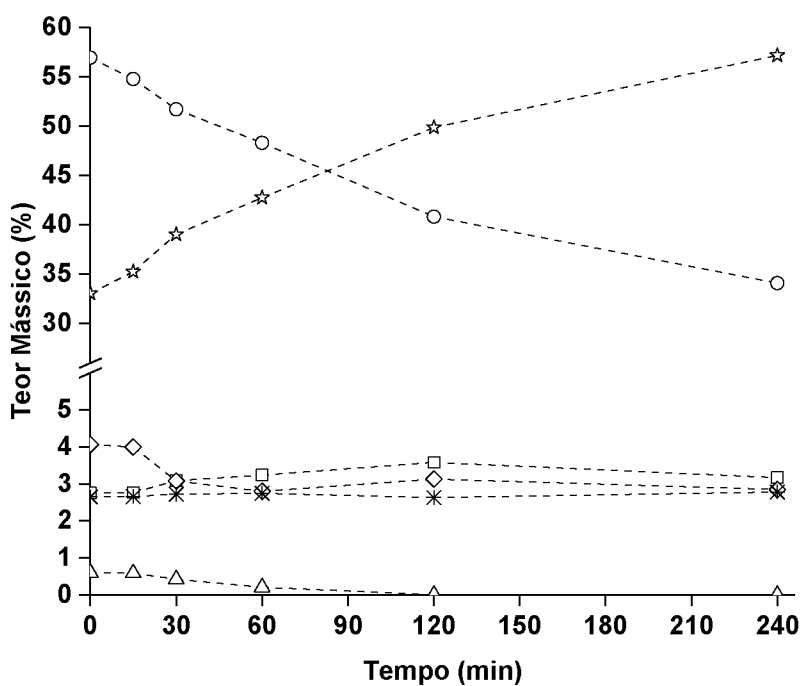
FIGURA A1-15 – CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 140 °C, RM 1:12.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY; ☆ EE.

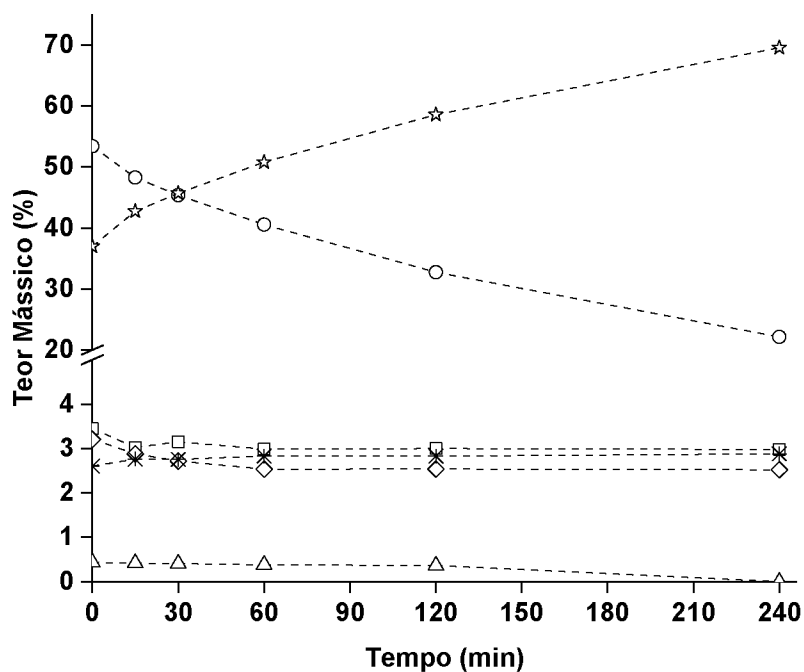
FIGURA A1-16 – CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 160 °C, RM 1:12.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY; ☆ EE.

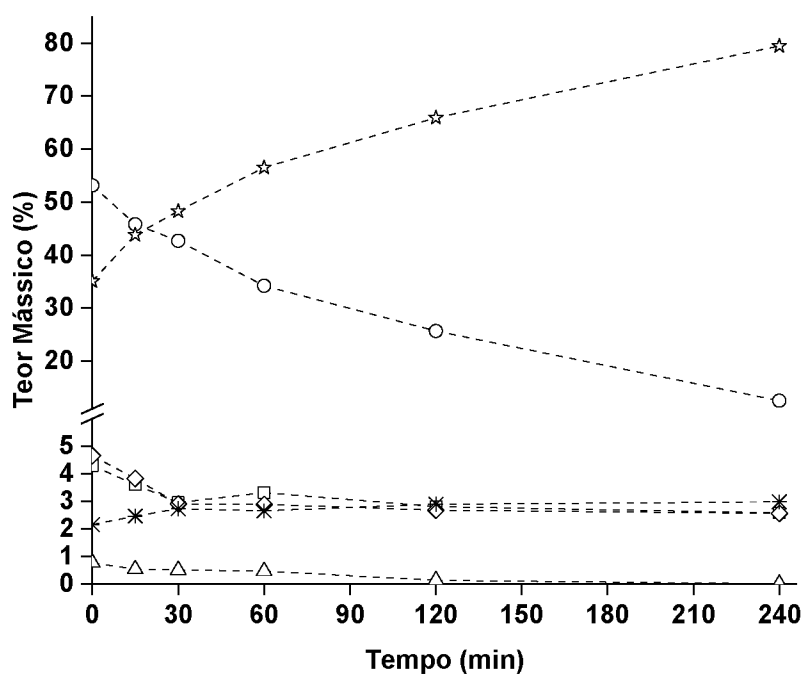
FIGURA A1-17 – CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 178 °C, RM 1:10,11.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY; ☆ EE.

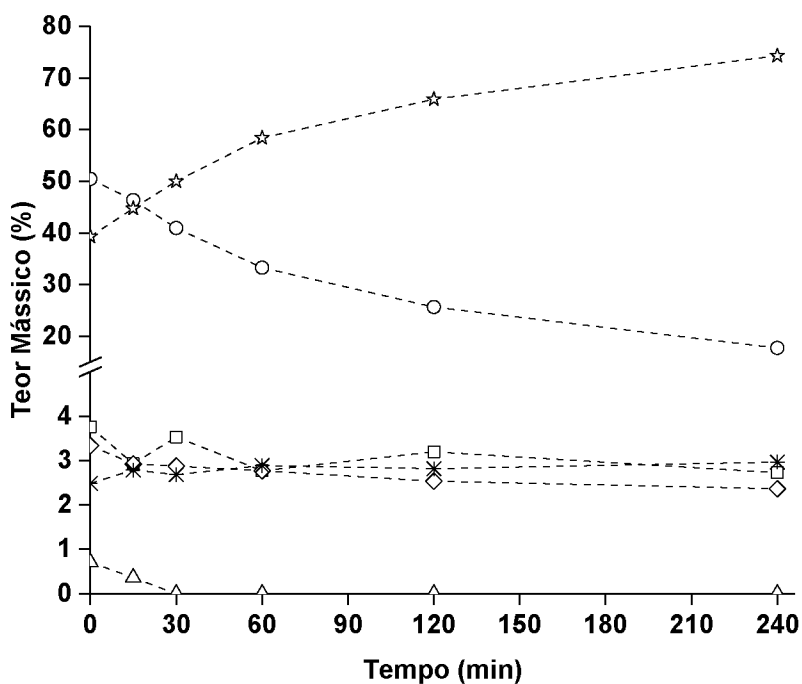
FIGURA A1-18 – CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 180 °C, RM 1:12.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY; ☆ EE.

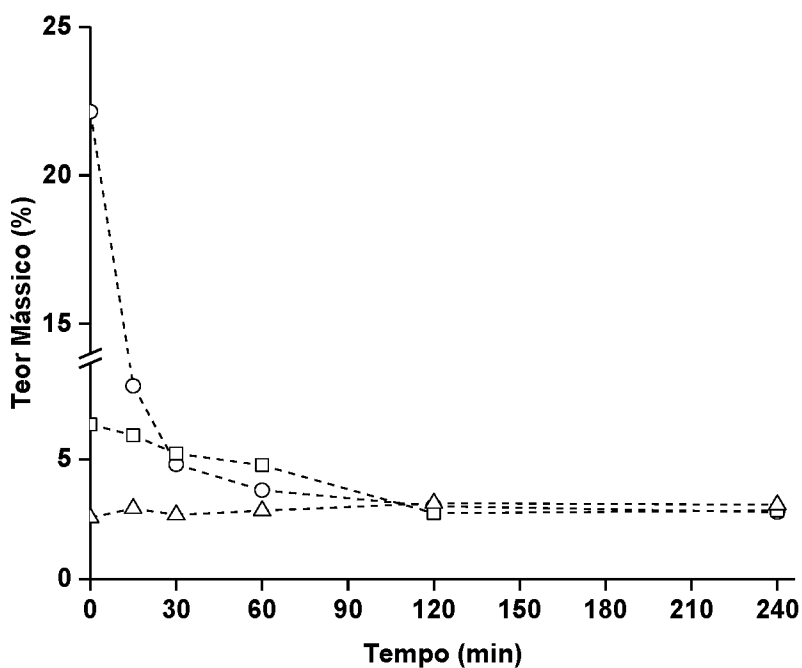
FIGURA A1-19 – CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 180 °C, RM 1:6.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; △ TAG; ◇ DAG; □ MAG; * GLY; ☆ EE.

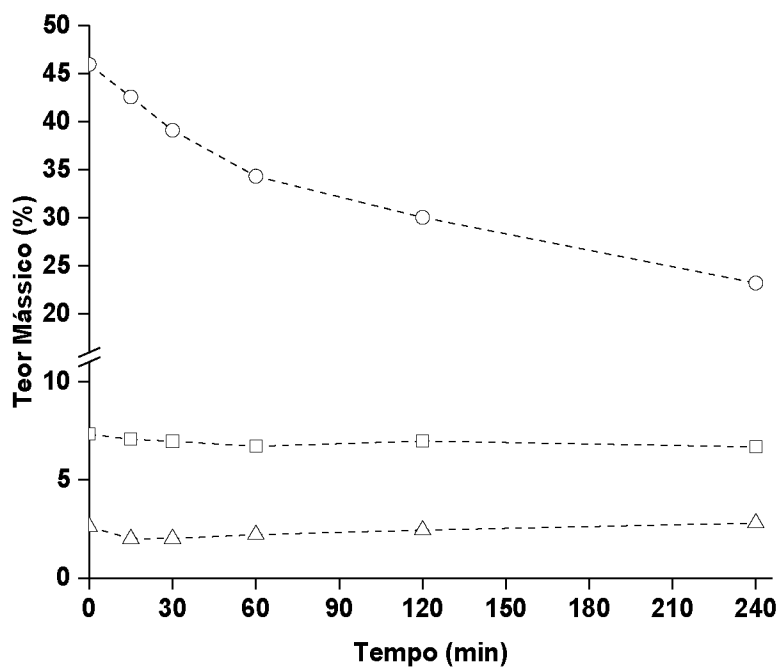
FIGURA A1-20 – MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 180 °C, RM 1:12 E CAT 10%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; □ (TAG+DAG+MAG); △ H₂O.

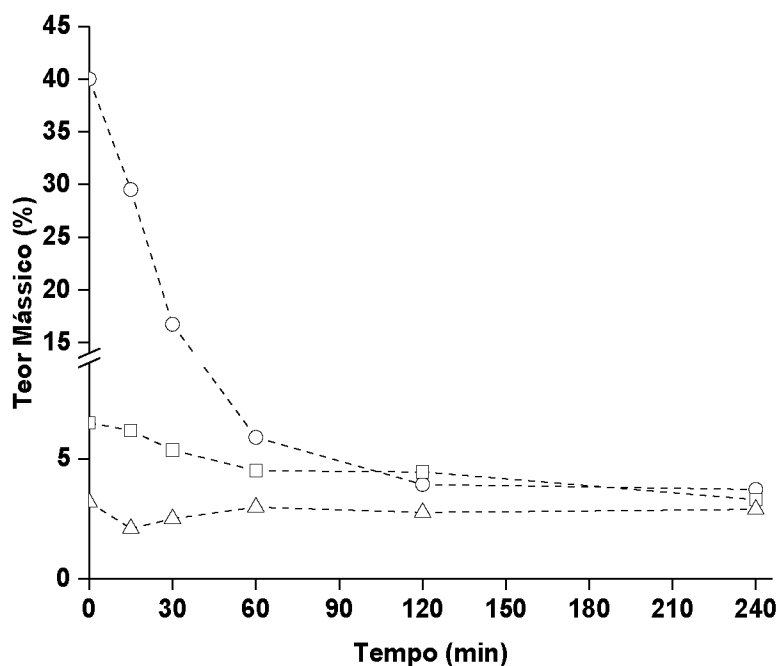
FIGURA A1-21 – MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 140 °C, RM 1:12 E CAT 10%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; □ (TAG+DAG+MAG); △ H₂O.

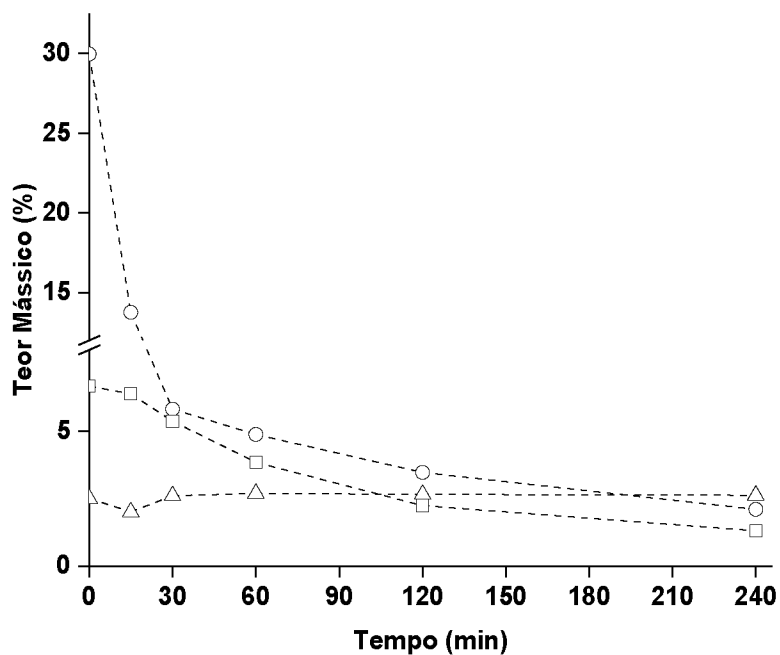
FIGURA A1-22 – MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 160 °C, RM 1:12 E CAT 10%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; □ (TAG+DAG+MAG); △ H₂O.

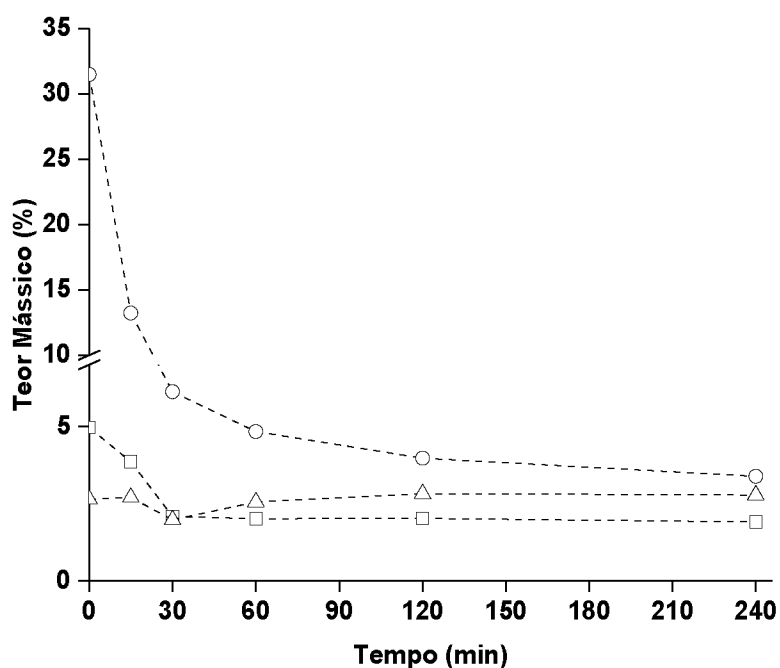
FIGURA A1-23 – MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 178 °C, RM 1:10,11 E CAT 6,98%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; □ (TAG+DAG+MAG); △ H₂O.

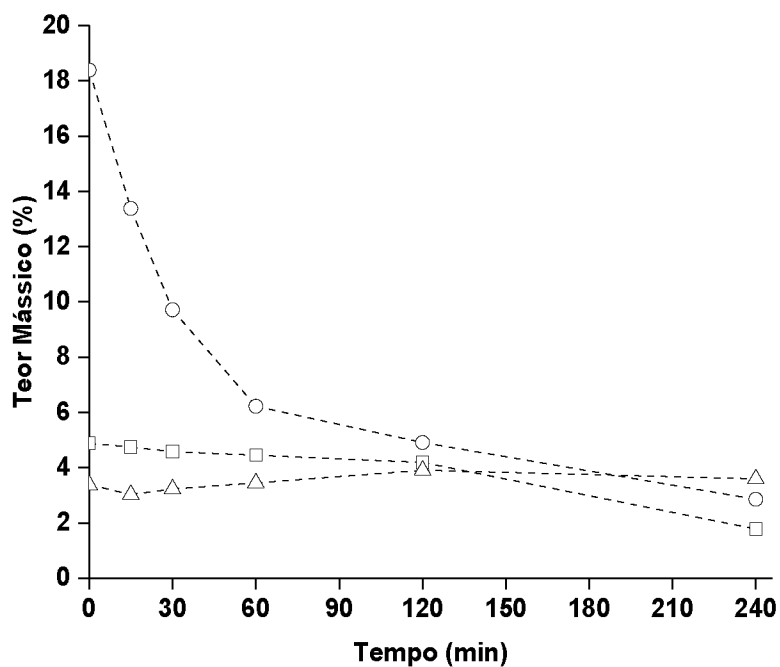
FIGURA A1-24 – MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 180 °C, RM 1:12 E CAT 6,0%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; □ (TAG+DAG+MAG); △ H₂O.

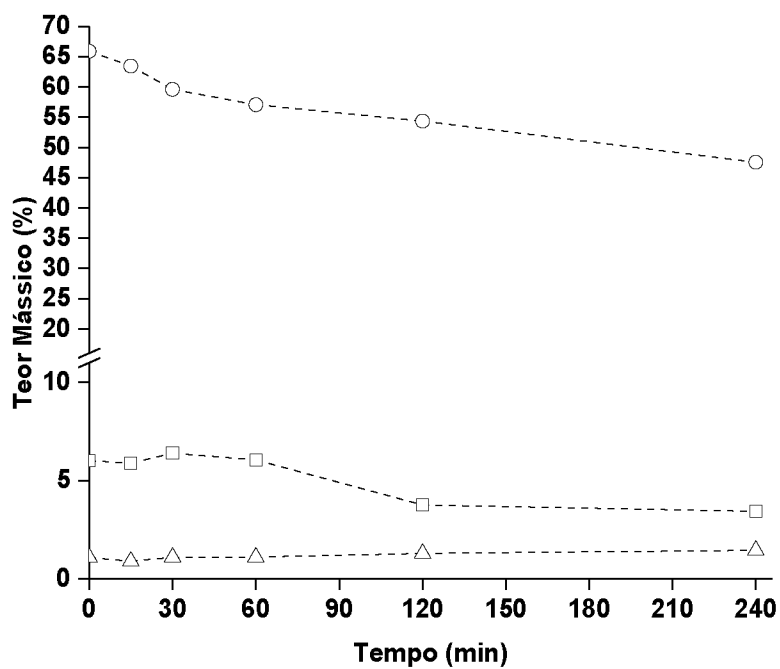
FIGURA A1-25 – MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 180 °C, RM 1:6 E CAT 10,0%.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; □ (TAG+DAG+MAG); △ H₂O.

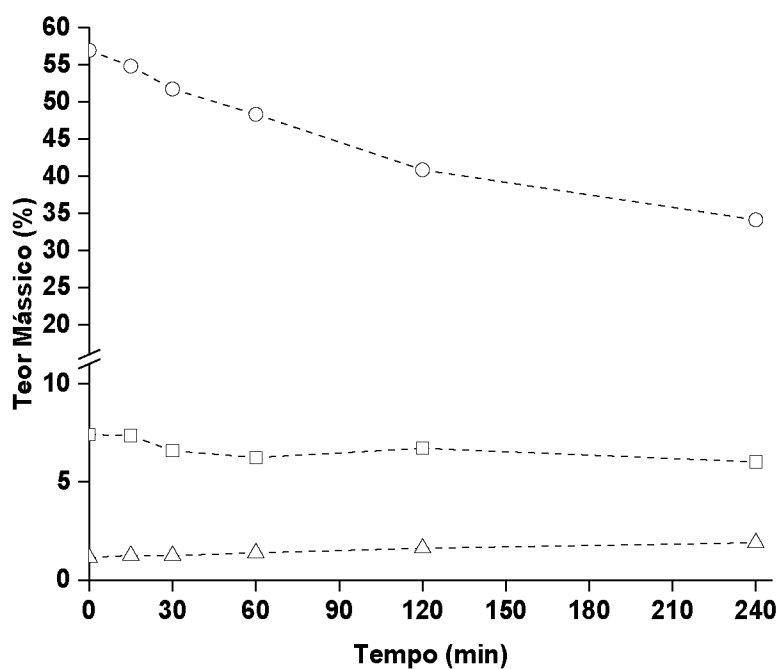
FIGURA A1-26 – MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 140 °C E RM 1:12.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; □ (TAG+DAG+MAG); △ H₂O.

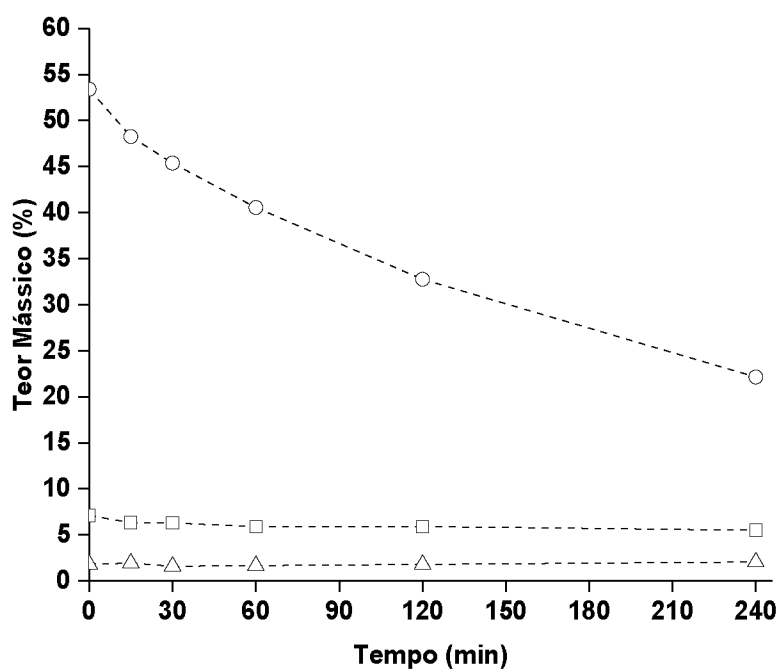
FIGURA A1-27 – MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 160 °C E RM 1:12.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; □ (TAG+DAG+MAG); △ H₂O.

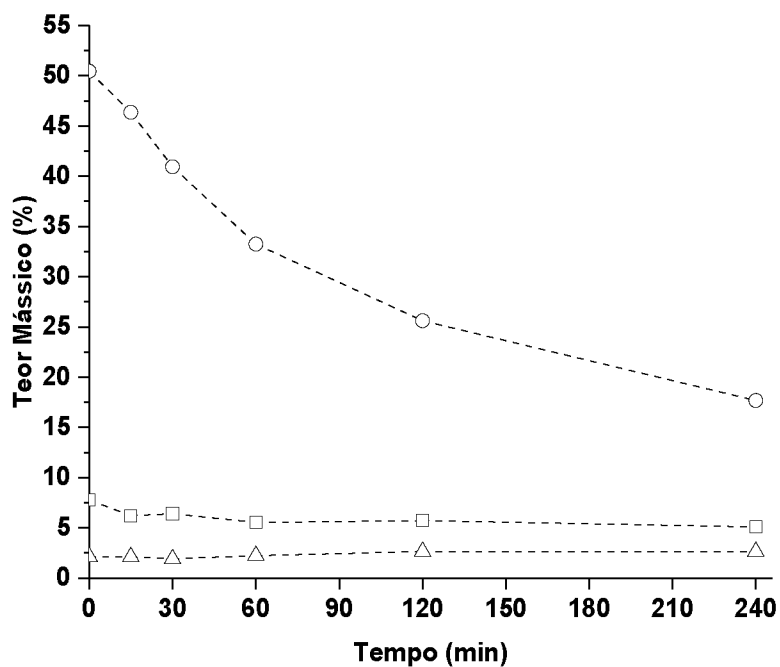
FIGURA A1-28 – MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 178 °C E RM 1:10,11.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; □ (TAG+DAG+MAG); △ H₂O.

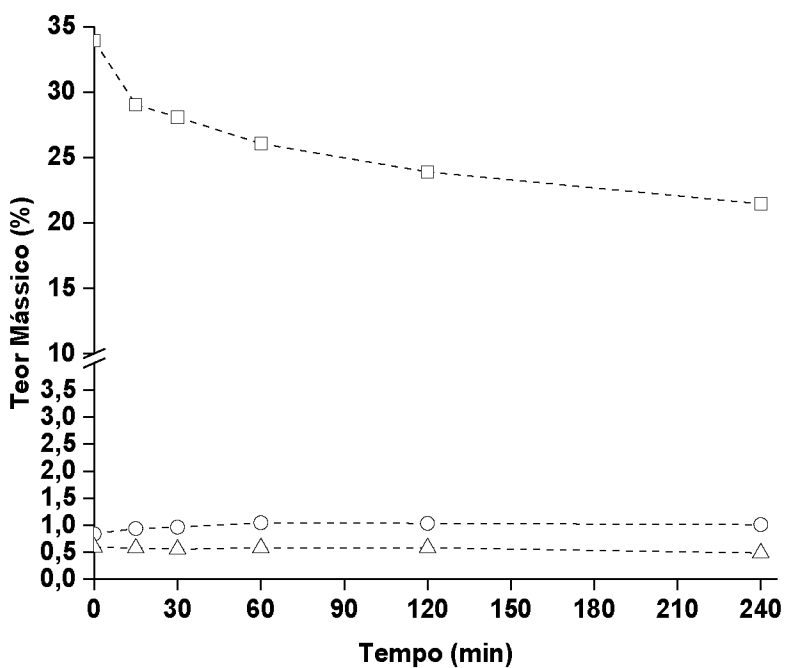
FIGURA A1-29 – MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA HIDROLISADO A T 180 °C E RM 1:6.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; □ (TAG+DAG+MAG); △ H₂O.

FIGURA A1-30 – MEDIDAS DE UMIDADE REFERENTES A CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO OPR A T 180 °C, RM 1:12 E 10% CAT.



FONTE: O autor.

LEGENDA: ○ AGL; □ (TAG+DAG+MAG); △ H₂O.

9. APÊNDICE 2 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE PALMA REFINADO

TABELA A2-1 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO OPR (T 140 °C, RM 1:31,5).

Tempo (min)	AGL (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	GLY (%)
0	0,5087	0,7998	1,8087	96,6097	0,2730
15	0,5288	0,9981	2,0004	96,2374	0,2353
30	0,5587	0,9896	2,1532	96,0537	0,2448
60	0,5989	1,0773	2,5407	95,5904	0,1926
120	0,6587	1,0912	2,8394	95,2003	0,2104
240	0,7791	1,1350	3,1879	94,7111	0,1868
480	1,0788	1,2079	3,2364	94,2714	0,2055

TABELA A2-2 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO OPR (T 165 °C, RM 1:31,5).

Tempo (min)	AGL (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	GLY (%)
0	0,6384	0,6320	2,3563	96,0846	0,2888
15	0,6784	0,7367	2,9734	95,3714	0,2401
30	0,7689	1,2457	3,2487	94,5409	0,1958
60	0,8394	1,7295	3,7232	93,6046	0,1033
120	1,0403	2,0652	4,5345	92,3270	0,0330
240	1,1166	1,9925	4,4598	92,3905	0,0406
480	2,8524	1,8854	4,6500	90,3393	0,2728

TABELA A2-3 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO OPR (T 190 °C, RM 1:31,5).

Tempo (min)	AGL (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	GLY (%)
0	0,5689	0,8901	2,2009	96,1027	0,2375
15	0,7289	1,0580	2,7261	95,2672	0,2197
30	0,7990	1,3815	2,9872	94,6796	0,1526
60	0,9494	1,7581	3,6746	93,5287	0,0892
120	1,3197	2,1292	4,5859	91,9179	0,0472
240	2,0605	2,3657	10,5000	84,9200	0,0578
480	2,6550	4,9510	20,8000	70,9700	0,5880

TABELA A2-4 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO OPR (T 190 °C, RM 1:63).

Tempo (min)	AGL (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	GLY (%)
0	0,4118	0,0766	4,4574	95,0113	0,0429
15	0,6019	0,1157	4,6636	94,5553	0,0636
30	0,9169	0,1898	4,4512	94,3435	0,0986
60	1,0008	0,7217	4,6713	93,4969	0,1094
120	2,0423	1,5584	6,0372	90,1454	0,2167
240	10,7024	3,2407	12,9750	71,9396	1,1423
480	11,6000	5,0064	17,8930	62,2500	4,2052

TABELA A2-5 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO OPR (T 220 °C, RM 1:63).

Tempo (min)	AGL (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	GLY (%)
0	0,4846	1,2161	4,2879	93,9592	0,0522
15	0,6610	1,4838	4,9974	92,7861	0,0717
30	1,1933	1,3340	5,2272	92,1151	0,1304
60	5,7662	1,8811	6,3591	85,3543	0,6393
120	21,9824	5,9846	13,3483	56,3629	2,3217
240	42,5497	9,1964	19,2492	24,0868	4,9178
480	56,6097	9,5399	18,0505	19,2700	6,5327

TABELA A2-6 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO OPR (T 250 °C, RM 1:191).

Tempo (min)	AGL (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	GLY (%)
0	2,2900	0,0000	0,0000	97,7100	0,0000
15	6,2900	0,0000	0,0000	93,7100	0,0000
30	22,8900	0,0000	0,0000	77,1100	0,0000
60	65,8000	0,0000	0,0000	34,2000	0,0000
120	81,3700	0,0000	0,0000	18,6300	0,0000
180	88,6100	0,0000	0,0000	11,3900	0,0000

TABELA A2-7 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO OPR (T 140 °C, RM 1:31,5, CAT 6%).

Tempo (min)	AGL (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	GLY (%)
0	1,0918	0,8914	1,3536	96,3303	0,3329
15	4,9445	1,0408	4,8754	88,4074	0,6245
30	6,5835	2,6829	11,3262	78,7912	0,2263
60	10,9984	9,4832	19,2453	59,3707	0,3687
120	16,4172	9,3886	28,7705	43,4230	0,6304
240	34,6887	12,6673	24,1975	24,3411	1,7972
480	46,3788	15,6689	17,7641	14,8028	2,5690

TABELA A2-8 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO OPR (T 165 °C, RM 1:31,5, CAT 6%).

Tempo (min)	AGL (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	GLY (%)
0	5,1716	6,0157	18,4175	70,0966	0,2986
15	10,3972	9,0030	19,3371	60,8427	0,4200
30	17,9312	10,3472	21,3192	49,7102	0,6922
60	24,6335	17,5068	28,1466	29,1359	0,5772
120	35,1977	23,3330	24,4976	15,7734	1,1983
240	49,1616	17,7422	20,5337	9,9708	2,5916
480	57,0374	13,7758	16,6481	8,3161	4,2226

TABELA A2-9 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO OPR (T 190 °C, RM 1:31,5, CAT 6%).

Tempo (min)	AGL (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	GLY (%)
0	5,6792	2,7337	7,7216	83,5571	0,3083
15	12,8943	6,7450	16,7133	63,3279	0,3195
30	30,2966	10,1863	22,4363	35,7019	1,3789
60	39,5818	12,2609	29,6109	16,8762	1,6702
120	48,9854	14,9758	23,3930	9,6402	3,0056
240	56,0447	15,2171	23,2095	1,9826	3,5461
480	47,7164	17,1349	30,1383	3,0247	1,9857

TABELA A2-10 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO OPR (T 140 °C, RM 1:10, CAT 10%).

Tempo (min)	AGL (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	GLY (%)
0	2,8001	2,0951	11,3367	83,6277	0,1405
15	3,9110	4,0215	17,9289	73,6703	0,4683
30	5,6364	6,1135	25,2326	62,9228	0,0947
60	8,2878	11,0383	29,9090	50,3493	0,4157
120	15,1325	12,1461	32,5413	39,4587	0,7214
240	27,5439	15,7215	21,8959	34,1022	0,7366
480	44,4276	12,6680	18,4062	21,7195	2,7787

TABELA A2-11 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO OPR (T 190 °C, RM 1:63, CAT 6%).

Tempo (min)	AGL (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	GLY (%)
0	7,5166	2,7617	11,5100	77,8580	0,3536
15	34,4201	3,5690	17,1975	41,5865	3,0776
30	39,3179	3,9770	21,5760	31,4300	3,4060
60	63,6265	3,7457	11,8137	14,3607	6,5826
120	70,6100	7,5263	9,5559	4,1739	7,0055
240	71,4912	7,6135	9,6676	4,2222	7,4588
480	65,9279	6,5799	8,8664	11,9529	6,5447

TABELA A2-12 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO OPR (T 220 °C, RM 1:63, CAT 6%).

Tempo (min)	AGL (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	GLY (%)
0	9,2809	11,9941	26,6669	51,5265	0,5316
15	47,3309	11,7435	17,6945	18,3643	3,3222
30	60,9495	13,6496	11,2155	7,7835	4,7453
60	65,5137	8,9412	9,9740	8,2184	6,1959
120	57,0719	9,6521	18,6780	8,9598	4,7208
240	59,1881	14,2641	13,4668	6,8122	4,4459
480	57,1541	12,7972	14,5571	9,1087	4,3343

TABELA A2-13 – DADOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DO OPR (T 250 °C, RM 1:191, CAT 6%).

Tempo (min)	AGL (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	GLY (%)
0	40,6254	7,6342	15,1029	31,9310	4,7065
15	49,7643	14,8298	7,1167	22,4441	5,8450
30	56,6848	12,5018	7,9850	16,4280	6,4004
60	54,5000	6,9953	12,7049	19,7475	6,0524
120	58,4257	5,2095	9,5286	20,2158	6,6204
180	51,7269	8,3006	13,5102	20,4186	6,0436