



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

**Estudo de oleaginosas alternativas e de catalisadores heterogêneos na produção de
ácidos graxos, ésteres metílicos e hidrocarbonetos**

TESE DE DOUTORADO

OSVALDO KOJIRO IHA

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília – DF

2015

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

Estudo de oleaginosas alternativas e de catalisadores heterogêneos na produção de ácidos graxos, ésteres metílicos e hidrocarbonetos

Tese apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília como exigência para obtenção do título de Doutor em Química pelo programa de Pós-Graduação em Química.

OSVALDO KOJIRO IHA

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília – DF

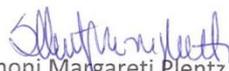
2015

COMUNICADO

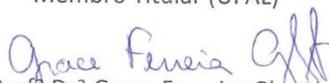
Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do (a) aluno (a) **Oswaldo Kojiro Iha**, matrícula nº **10/0136249**, intitulada "*Estudo de Oleaginosas alternativas e de catalisadores heterogêneos na produção de ácidos graxos, ésteres metílicos e hidrocarbonetos*", apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 18 de maio de 2015.



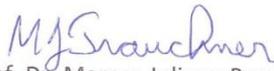
Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Presidente de Banca (IQ/UnB)



Profª Drª Simoni Margareti Pientz Meneghetti
Membro Titular (UFAL)



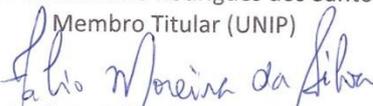
Profª Drª Grace Ferreira Ghesti
Membro Titular (IQ/UnB)



Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner
Membro Titular (IQ/UnB)



Prof. Dr. Marcelo Rodrigues dos Santos
Membro Titular (UNIP)



Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 18 de maio de 2015.

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos, familiares e todos a minha volta pelo voto de confiança e apoio durante mais uma conquista na minha carreira. Pois, todos me ajudaram de uma forma direta ou indireta nessa conquista.

“As pessoas costumam culpar os outros ou a sociedade pelos seus infortúnios. Assim, nunca serão felizes, porque neste mundo cada qual traça o seu destino conforme a sua mente. O ser humano é dono do próprio destino, é capaz de superar quaisquer dificuldades e infortúnios e conduzir-se rumo a uma vida radiosa e saudável.”

Seicho Taniguchi

Agradecimento

Inicialmente gostaria de agradecer aos meus pais pela dedicação e apoio durante todo o processo da minha educação. Pela confiança e apoio em minhas decisões. Aos meus irmãos pela convivência e apoio durante todo esse processo de aprimoramento em meu curso.

Gostaria de agradecer ao professor Paulo Anselmo pela orientação e por ter me proporcionado um ambiente para dedicar a pesquisa durante o doutorado no Laboratório de Materiais e Combustíveis.

Aos meus amigos Hugo Ramalho, Anderson, Marcelão, Vianney, Jefferson, Eduardo pelo convívio, pela ajuda durante os experimentos, análises dos meus produtos nos equipamentos e pela amizade. E gostaria de agradecer em especial ao meu amigo e companheiro de trabalho, Erick, pela ajuda, apoio e pela amizade.

Gostaria de agradecer a todos os amigos do softball, em especial ao Thiago Masuda, pela ajuda e apoio durante todo esse tempo.

Aos amigos de laboratório LMC pelo convívio e pela ajuda em algumas análises e todos os colegas do instituto.

E por fim, gostaria de agradecer a CAPES, pela bolsa de pesquisa durante o meu doutorado, e ao IQ-UnB.

Resumo

Esse trabalho visa a pesquisa na obtenção de combustíveis alternativos pelas rotas de esterificação, transesterificação e craqueamento, utilizando oleaginosas encontradas nas florestas e litorais brasileiros, como a macaúba, andiroba, castanhola e ouricuri, assim como os resíduos industriais, como o maracujá e a goiaba, com o intuito de encontrar fontes energéticas de menor importância alimentícia, capazes de suprir parcial ou totalmente a demanda de biocombustíveis produzidos a partir do óleo de soja. Dentre os biodieseis produzidos todos apresentaram resultados satisfatórios, mostrando ser possível produzir energia alternativa utilizando oleaginosas diversificadas. No entanto, algumas análises ficaram fora da especificação que é o caso do tempo de oxidação do biodiesel de macaúba, castanhola, maracujá e goiaba, e o resíduo de carbono do biodiesel de andiroba, que apresentou um resultado de 0,85%, que é um valor muito elevado. Já no caso do bio-óleo, os que apresentaram resultados satisfatórios foram os de Ouricuri e macaúba. Os outros apresentaram um resíduo de carbono acima do especificado, que é o caso da andiroba, maracujá e goiaba (0,7; 0,6 e 0,7% respectivamente). Esse resultado é consequência da quantidade de insaturações que acarretam na formação de compostos de cadeias longas, aumentando o resíduo. Com esse resultado notou-se que os óleos de maracujá e goiaba, não são apropriados para produção de bio-óleo, mas podem ser utilizados para outros fins. Então, com o intuito de melhorar a rota de produção de biodiesel, foram testados catalisadores de alumina titânio e zircônio. Inicialmente os catalisadores foram testados na produção de ácidos graxos livres (AG). Os catalisadores foram calcinados a 500 e 800 °C, mas na reação foi utilizado apenas o catalisador calcinado a 500 °C por apresentar maior área superficial, característica importante para catalisadores heterogêneo. Então, dentre os catalisadores testados, o que apresentou melhores resultados foi o AlZr utilizando 1% ou 5% de catalisador onde foi obtido um rendimento de 89% e 85% de monoalquilester, respectivamente. Isso mostra que para a reação a quantidade de catalisador não interfere na reação. Esse catalisador mostrou ser eficiente na reação por etapas apresentando um resultado de 98%. No entanto, para a reação de reciclo não apresentou resultado satisfatório.

Abstract

This work has the objective of search the alternative fuels obtained by esterification, transesterification and cracking routes using diversified oil found in the Brazilian forests, how the andiroba, and coast, how the macaúba, castanhola and ouricuri, as well as industrial waste, how the passion fruit and guava, with the objective to find energy source with lowest important in the food able to supply partially or totally of the demand of biofuels produced from soybean oil. Among the biodiesels produced most showed satisfactory results and presented be possible to produce alternative energy using diversified oil. However, some tests those presented stayed out of specification how the oxidation time of macaúba, castanhola, passion fruit and guava biodiesel, and carbon residue of andiroba biodiesel, which had a result of 0.85% which is a very high value. In the bio-oil of ouricuri and macaúba had satisfactory results. The others had a carbon residue above the specification, how the andiroba, passion fruit and guava (0.7, 0.6 and 0.7% respectively). This result is a consequence of the amount of unsaturation that lead to the formation of long chain compounds during cracking reaction, increasing residue. With this result, it was noted that the passion fruit and guava oils are not suitable for bio-oil, but can be used for other purposes. Then in aim to improve the biodiesel production route, titanium and zirconium alumina catalysts were tested. Initially the catalysts were tested in the production of fatty acids (FFA's). The catalysts were calcined at 500 and 800 °C, but the reaction was used only the catalyst calcined at 500 °C due to its higher surface area important characteristic for heterogeneous catalysts. Then among the catalysts tested which showed better results was AlZr using 1% or 5% of catalyst was obtained a yield of 89% and 85% of monoester respectively. This shows that the amount of catalyst do not interfere in the reaction yield. This catalyst showed effectiveness in the steps reaction presenting a score of 98%. However, for the recycle reaction did not show satisfactory results.

Artigos Publicados

1. Iha, O. K.; Alves, F. C. S. C.; Suarez, P. A. Z.; Silva, C. R. P.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; *Industrial Crops and Products*; **2014**, 52, 95.
2. Iha, O. K.; Alves, F. C. S. C.; Suarez, P. A. Z.; Oliveira, M. B. F.; Meneghetti, S. M. P.; Santos, B. P. T.; Soletti, J. I.; *Industrial Crops and Products*; **2014**, 62, 318.

Artigos em fase de submissão

1. Iha, O. K.; Bandeira, G.; at all; Passion Fruit and Guava Biofuels
2. Quirino, R. L.; Brum, S.; Iha, O. K.; at all; *Synthesis, characterization and application with TiO_2 and ZrO_2 in the soybean oil cracking, esterification, transesterification and hydrolysis.*

Índice	
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas	xii
Objetivo	xiii
1.Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	4
2.1 Obtenção dos óleos	5
2.2 Processo de obtenção da matéria prima	6
2.2.1 Obtenção por prensa.....	6
2.2.2 Obtenção por solvente	7
2.3 Obtenção de biodiesel.....	7
2.3.1 Transesterificação	10
2.3.2 Esterificação	11
2.3.4 Hidrólise.....	12
2.4 Catalisadores ácidos de íons de metais	13
2.3.5 Craqueamento térmico e catalítico	13
3. Metodologia Experimental	17
3.1 Reagentes	18
3.2 Obtenção dos óleos	18
3.3 Reação de esterificação e transesterificação	19
3.4 Reação de Craqueamento	19
3.5 Caracterização dos biocombustíveis	20
3.6 Síntese do catalisador.....	21
3.6.1 Caracterização dos catalisadores	22
3.7 Reações de hidrólise.....	22
3.8 Análises químicas dos produtos.....	24
4. Resultados e Discussão	26
4.1 Obtenção de óleos	27
4.2 Reação de craqueamento térmico	31
4.3 Reação de esterificação e transesterificação	37
4.4 Caracterização dos catalisadores	41
4.4.1 Adsorção/dessorção de N ₂	41
4.4.2 Termodesorção de amônia (TPD-NH ₄)	44
4.4.3 Difractometria de Raios X	44
4.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	45
4.5 Reação de hidrólise do triacilglicerídeo	46
5. Conclusão	52

Lista de Figuras

Figura 1: Prensa Mecânica em processo de extração.....	7
Figura 2: Esquema de uma prensa mecânica contínua. 1) Motor elétrico, 2) Redutor, 3) Entrada de semente, 4) Rosca helicoidal, 5) Cesto, 6) Cone de saída, 7) Saída da torta.	7
Figura 3: Abordagem geral da produção de monoéster de matéria-prima com FA por rotas diversificadas. i) esterificação; ii) transesterificação; iii) esterificação e transesterificação; iv) hidrólise; v) esterificação.....	9
Figura 4: A →Reação simplificada da transesterificação de triacilglicerídeo para a obtenção de monoalquilester. B → Equilíbrio entre os ésteres e os ácidos graxos na presença de água/álcool.	10
Figura 5: Esquema geral da reação de transesterificação ácida de Brønsted.	11
Figura 6: Mecanismo de esterificação ácida de Brønsted de ácidos graxos livres.	11
Figura 7: Mecanismo de esterificação e/ou transesterificação do triacilglicerídeo utilizando catalisador metálico com sítio ácido de Lewis.	12
Figura 8: Reação de hidrólise de éster (TAG, DAG, MAG e/ou MAE) em meio ácido.	13
Figura 9: Produto gerais da reação de craqueamento térmico.....	14
Figura 10: Mecanismo de transferência gama: (A) = equilíbrio ceto-enólico.....	15
Figura 11: Mecanismo de beta eliminação (A) triacilglicerídeo; (A´) Intermediário instável; (B) Ácidos carboxílicos; (C) Cetenos; (D) Acroleína. (R ₁ , R ₂ , R ₃) São cadeias carbônicas saturadas ou insaturadas com tamanhos variados que depende diretamente do tamanho do triacilglicerídeo.....	15
Figura 12: Craqueamento secundário; (A) descarbonilação; (B) descarboxilação.....	16
Figura 13: Soxhlet para extração de óleo das sementes.....	18
Figura 14: Sistema utilizado para as reações de craqueamento térmico dos óleos.	20
Figura 15: Deslocamento químico dos espectros de RMN ¹ H; A = Triacilglicerídeo e B= Monoalquilester.	25
Figura 16: Cromatografia de massa dos bio-óleos de macaúba, Ouricuri, castanhola, andiroba, maracujá e goiaba.....	32
Figura 17: Cromatograma do bio óleo de maracujá e goiaba.....	33
Figura 18: ¹ H RMN os biodieseis de macaúba, andiroba, Ouricuri, castanhola, maracujá e goiaba.....	38
Figura 19: HPLC dos óleos e dos biodieseis de macaúba, andiroba, Ouricuri, castanhola, maracujá e goiaba.	39
Figura 20: Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ à 77K e Distribuição de tamanho de poros pelo método BJH para os catalisadores a) e b) AlZr-800; c) e d) AlTi-800 ; e) e f) AlZrTi-800..	42
Figura 21: Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ à 77K e Distribuição de tamanho de poros pelo método BJH para os catalisadores a) e b) AlZr-500; b) e c) AlTi-500.	43
Figura 22: Curvas de termodessorção de amônia para os catalisadores calcinados a 500 °C e 800 °C.....	44

Figura 23: Difractogramas de raios X dos catalisadores produzidos a 800 e 500 °C (* difração referente a ZrO_2 e difração referente a γ -alumina)	45
Figura 24: Espectros de FTIR dos catalisadores AlZr-800, AlTi-800 e AlZrTi-800.....	45
Figura 25: Cromatograma das reações com 5,0% de catalisador de alumina zircônio $(ZrO_2)_x(Al_2O_3)$ e alumina titânio $(TiO_2)_x(Al_2O_3)_y$	48
Figura 26: Cromatogramadas reações com 2,5% de catalisador de alumina zircônio $(ZrO_2)_x(Al_2O_3)$ e alumina titânio $(TiO_2)_x(Al_2O_3)_y$	48
Figura 27: Cromatograma das reações com 1,0% de catalisador de alumina zircônio $(ZrO_2)_x(Al_2O_3)$ e alumina titânio $(TiO_2)_x(Al_2O_3)_y$	48
Figura 28: Gráfico de CLAE das reações em etapas com 1% de alumina zircônio $(ZrO_2)_x(Al_2O_3)$	50
Figura 29: Cromatograma das reações de reciclo com 1% de alumina zircônio $(ZrO_2)_x(Al_2O_3)$ durante 2 h.	51

Lista de Tabelas

Tabela 1: Tempo de reação das reações em duas etapas.	23
Tabela 2: Composição dos ácidos graxos dos óleos de Ouricuri (SC), macaúba (AA), castanhola (TC), andiroba (CG), maracujá (PE) e goiaba (PG).	27
Tabela 3: Propriedades físico-químicas dos óleos de Ouricuri (SC), macaúba (AA), castanhola (TC), andiroba (CG), maracujá (PE) e goiaba (PG).	29
Tabela 4: Análise físico-química dos bio-óleos de Ouricuri (SC), macaúba (AA), castanhola (TC), andiroba (CG), maracujá (PE) e goiaba (PG).	33
Tabela 5: Análise físico-química dos biodieseis de Ouricuri (SC), macaúba (AA), castanhola (TC), andiroba (CG), maracujá (PE) e goiaba (PG).	40
Tabela 6: Área superficial específica dos catalisadores calcinados a 500 °C e a 800 °C	43
Tabela 7: Índice de acidez dos AGL's de acordo com a AOCS Cd3d63 em $\text{mg}_{(\text{KOH})}/\text{g}_{(\text{amostra})}$ utilizando catalisadores calcinados a 500 °C.	47
Tabela 8: Índice de acidez em porcentagem em relação ao índice de acidez do ácido graxo produzido com $\text{IA} = 194 \text{ mg}_{(\text{KOH})}/\text{g}_{(\text{amostra})}$ utilizando catalisadores calcinados a 500 °C.	47
Tabela 9: Índice de acidez de acordo com a norma AOCS Cd3d63 em porcentagem m/m em relação ao IA do ácido graxo = $194 \text{ mg}_{(\text{KOH})}/\text{g}_{(\text{amostra})}$ utilizando catalisadores de AlZr calcinados a 500 °C.	49

Lista de Abreviaturas

ANP → Agência Nacional de Petróleo, gás natural e biocombustíveis

AGL → Ácido Graxo Livre

MAE → Monoalquilester

MAG → Monoalquilglicerídeo

DAG → Diacilglicerídeo

TAG → Triacilglicerídeo

MDC → Metal Duplo de Cianeto

MAPA → Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

BET → Brunauer, Emmet e Teller

IVTF → Infravermelho por Transformada de Fourier

DRX → Difractometria de Raio-X

CLAE → Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

AOCS → *American Oil Chemist's Society*

CG-MS → Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa

ASTM → *American Society for Testing and Materials*

ABNT → Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBr)

Me-OH → Metanol

RMN-¹H → Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

IA → Índice de Acidez

AA → *Acrocomia aculeata* (Macaúba)

SC → *Syagrus coronata* (Ouricuri)

TC → *Terminalia catappa* (Castanhola)

CG → *Carapa guianensis* (Andiroba)

PG → *Psidium guajava* (Goiaba)

PE → *Passiflora edulis Sims* (Maracujá)

Objetivo

Desenvolver processos utilizando catalisadores heterogêneos para a produção de ácidos graxos, ésteres metílicos e hidrocarbonetos.

Objetivos específicos

- Extrair óleos de diversas oleaginosas capazes de suprir a demanda de óleo para a produção de biocombustível no Brasil;
- Preparar biocombustíveis a partir dos óleos brutos obtidos usando os métodos de esterificação, transesterificação e craqueamento térmico;
- Realizar análises físico-químicas dos produtos obtidos para observar se os biodieseis estão dentro da norma;
- Produzir catalisadores de alumina, titânio e zircônio para realizar a reação de esterificação, transesterificação e hidrólise de óleos vegetais;
- Estudar o reaproveitamento do catalisador que apresentar o melhor resultado para a reação de hidrólise.

Motivação

Encontrar novas fontes alternativas e baratas capazes de suprir parcial ou totalmente a demanda de biocombustível no Brasil. Encontrar catalisadores heterogêneos capazes de realizar reciclo para a reação de hidrólise.

1.Introdução

O Brasil, segundo dados do Ministério da Fazenda, é um dos maiores exportador de produtos agrários do mundo. É o primeiro na exportação de açúcar e seus derivados, como o etanol que é utilizado na forma de biocombustível, e o segundo na de soja, que é importante para a produção de alimentos, ração animal e biodiesel.¹

Desde a implantação do biodiesel na matriz energética, a busca por matérias-primas alternativas capazes de substituir parcial ou totalmente a soja, na produção de biodiesel, tem crescido. Isso se deve a crescente preocupação, por parte de alguns pesquisadores e governos, com a utilização de alimentos, como a soja, canola, milho, dentre outros, para a produção de energia alternativa, que pode acarretar na falta de alimentos e na destruição do meio ambiente.² No entanto, no Brasil esta preocupação não é tão relevante, pois existe uma grande extensão de terras ainda não exploradas e pastos abandonados que podem ser utilizados para o plantio de plantas perenes e outras oleaginosas não utilizadas para alimentação, mas que podem ser usadas na rotação da terra e alimentos de animais, como é o caso do nabo-forrageiro.³ Além disso, o avanço tecnológico na produção de grãos tem aumentado consideravelmente as safras sem aumentar a área de plantio. Por exemplo, se compararmos a década de 1960 com a década atual a produção saiu de 17,2 milhões de toneladas para 150,8 milhões de toneladas, em 2010.⁴

No entanto, a busca por outras fontes de óleos tem chamado bastante a atenção nos centros de pesquisas e de empresas, não apenas pela busca por matérias primas capazes de suprir a demanda de biocombustível, mas também por matérias primas mais baratas, como os resíduos industriais. O Brasil, devido a sua extensão oferece uma variedade de oleaginosas e sementes ainda não exploradas, que podem ser uma provável fonte de matéria-prima, não apenas para a produção de bioenergia, mas também como fonte de alimentos e suplementos alimentares.⁴

Algumas plantas perenes já vêm sendo estudada com esta finalidade. Como exemplo, podem ser citadas castanhola, andiroba, macaúba, dentre outros, que, além de ser uma fonte oleaginosa que pode suprir parte da demanda de biodiesel no Brasil, podem ser utilizados para a produção de medicamentos para prevenção de doenças cardiovasculares, suplementos alimentares, reposição hormonal, manutenção das funções cerebrais, dentre outros.^{4,5}

Além do uso das oleaginosas perenes para a obtenção de óleos, outra alternativa é a utilização de resíduos industriais como os oriundos do processamento de frutas para a produção de polpas. Na maioria das indústrias de processamento estes resíduos são descartados. Segundo estudos, alguns apresentam grande quantidade de minerais, fibras, carboidratos e óleos. Esses óleos podem ser utilizados nas indústrias farmacêuticas, como suplementos e/ou medicamento, ou como alternativa de matéria-prima para a produção de biocombustíveis. Esse último é uma alternativa bastante interessante, pois as indústrias de processamento geram aproximadamente 40 % de resíduo agroindustrial, desde cascas até

sementes, que não são aproveitados e podem ser utilizados para produzir óleos, além de suplementos alimentares.⁶

Em algumas sementes descartadas a quantidade de óleos presentes é de grande interesse para as indústrias de biocombustíveis. Há sementes que chegam a mais de 30 % de óleo. Esta quantidade é maior que a retirada da maioria das oleaginosas utilizadas para produzir óleos que são usados no dia-a-dia, como a soja e o dendê, que possuem aproximadamente 20 % de óleo. Em 2005 o Brasil foi considerado o terceiro maior produtor de frutas, ficando atrás apenas da China e da Índia. A partir das frutas são produzidas polpas e gerando grandes quantidades de resíduos que não são aproveitadas.⁶ Existem estudos indicando que com esses resíduos é possível produzir óleos e farelos. Os farelos podem ser usados como fonte de fibras, vitaminas e minerais para pessoas desnutridas,⁷ enquanto que os óleos podem ser aproveitados para preparar biocombustíveis.

No entanto, a maioria dos óleos brutos e resíduos industriais possui uma quantidade alta de ácidos graxos livres em sua composição. Este fato se deve a diversos fatores, seja às condições de armazenamento, à forma de extração do óleo ou à própria composição do óleo. A presença de quantidade elevada de ácido graxo no óleo dificulta a produção de biodiesel pela rota homogênea alcalina usada na indústria devido à formação de sabão, que dificulta a separação e purificação do biodiesel. Devido a isso, a maioria dos óleos brutos precisam passar por uma etapa prévia de purificação, que eleva o custo final do biodiesel. Então, a busca por catalisadores heterogêneos ácidos tem aumentado nos últimos anos na tentativa de poder utilizar matéria prima sem um tratamento prévio para a produção de biodiesel por processos combinados de esterificação e transesterificação, bem como hidroesterificação.⁸

Com isso, o trabalho ficou dividido em duas partes. A primeira é a produção de biocombustível pela rota homogênea de esterificação seguida da transesterificação e a produção de bio-óleo pela rota de craqueamento sem catalisador. A segunda parte é a produção do catalisador heterogêneo de alumina zircônio e titânio para a produção de ácidos graxos pela rota de hidrólise.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Obtenção dos óleos

O Brasil, um país agrário de grande extensão, possui uma variedade de matérias-primas capazes de oferecer alimento e energia para a população. As matérias primas podem ser de origem animal, como o sebo; ou vegetais; como o óleo de soja, plantas perenes, resíduos industriais. O sebo já é utilizado pelas indústrias de higiene pessoal há décadas. Aproximadamente 60 % do sebo produzido é utilizado nas indústrias de higiene pessoal, 25 % para o biodiesel e os 15 % restante para a produção de alimentos de animais.⁹

Já no caso de fontes vegetais, tem-se vários que são produzidos e utilizados na alimentação, como o óleo de soja, girassol, azeite de dendê, e outros amplamente utilizados pelas indústrias farmacêuticas e de cosméticos, como a andiroba. Dentre estas, a matéria prima mais produzida e consumida é a soja. É utilizada tanto como alimento, suplemento alimentar, produção de ração animal e biocombustível. Segundo dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) de 2010, o Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos.^{1,4}

No Brasil, aproximadamente 80 % da composição do biodiesel é derivado de óleo de soja, 15 % é derivado de sebo de boi e 5 % é de óleo de algodão.¹⁰ Segundo alguns pesquisadores, a utilização de soja e outras matérias primas utilizadas como alimentos não deveriam ser usadas para a produção de biocombustíveis, pois a utilização desta irá acarretar no aumento da fome e a diminuição de alimentos no mundo, além de diminuir a quantidade de terras para a produção de alimentos essenciais. No entanto, este não é um problema para o Brasil que possui territórios ainda não explorados, cerca de um terço da sua área agricultável,¹¹ o que o torna um país com potencial para a produção de combustível a partir de biomassa. Devido a isso, a busca por alternativas rentáveis de matéria prima capaz de suprir e/ou contribuir com a matriz energética tem aumentado nos grandes centros de pesquisas. Uma das alternativas apontadas pelos pesquisadores são as oleaginosas perenes, como a macaúba (*Acrocomiaaculeate*),^{12, 13 14} andiroba (*Carapaguianensis*),¹⁰ Ouricuri (*Syagruscronata*)¹⁴ e castanhola (*Terminaliacatappa L.*)¹⁰ e outras não perenes, como o nabo forrageiro (*Raphanussativus L.*)³ e o algodão.

A macaúba, uma palmeira, é facilmente encontrada em todo o território brasileiro, principalmente em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, isto é, o cerrado brasileiro^{10, 13}. O algodão já é produzido pelos grandes produtores dos estados da Bahia, Goiás e Mato Grosso, o qual a produção destes estados correspondeu a 88,7% da produção de todo o país no ano de 2013.^{1, 4} A andiroba é uma planta facilmente encontrada na Amazônia. O ouricuri uma oleaginosa de regiões semi-áridas e é encontrado com mais frequência em Minas Gerais, Sergipe, Bahia e Alagoas.¹⁴ A castanhola, originária da Índia e trazida pelos europeus para ser usada como planta ornamental, é facilmente encontrada nas regiões litorâneas por adaptar-se ao clima tropical e à salinidade e estudos mostram que a planta possui propriedades medicinais.¹⁵ Além desses óleos e gorduras, ainda há os resíduos industriais e de processamentos de alimentos, como as indústrias de polpa de suco, como a semente de

maracujá (*Passiflora edulis*)^{7, 11} e da goiaba (*Psidiumgrajava*).^{7, 11, 13} As oleaginosas além de poder ser utilizada para fins medicinais as farinhas podem ser utilizadas como suplementos alimentares, ração animal, além de óleos e biocombustíveis.¹⁶

Todas as oleaginosas citadas, com exceção da semente de goiaba, possuem uma porcentagem maior de óleo que a soja. Essas podem ser uma alternativa rentável para complementar parcial ou totalmente a demanda de biocombustível de soja no Brasil, pois dentre as oleaginosas citadas temos desde plantas perenes como resíduos industriais, podendo assim fornecer óleo durante um período ou durante o ano inteiro. De acordo com dados obtidos na literatura a composição do biodiesel brasileiro é de aproximadamente 75% de óleo de soja, 20% de sebo de boi e o restante é de óleo de algodão, dentre outros.¹⁷

2.2 Processo de obtenção da matéria prima

Inicialmente, todas as oleaginosas passam por um processo de cozimento para romper a parede celular e facilitar o processo de extração do óleo ou gordura por prensa e por solvente. Este cozimento ajuda na abertura da parede facilitando a saída do óleo, no caso de usar a prensa, e na permeabilidade das membranas celulares pelo solvente.¹⁸

2.2.1 Obtenção por prensa

Com a ajuda de uma prensa mecânica o óleo é extraído da semente sob alta pressão, como mostra a Figura 1 e 2. Neste processo a torta entra na prensa por meio de um eixo de alimentação em rosca que gira e empurra a torta para frente comprimindo-a para que ocorra a extração do óleo. Uma massa de óleo ou gordura de aproximadamente 10% da massa de farelo ainda fica retida após a extração por prensa. Assim, no caso de oleaginosas como a soja que possui apenas 20% de óleo, a eficiência de extração do óleo por prensa mecânica atinge no máximo 50%. Devido a isso as indústrias não dispensam o processo de extração por solvente, pois os óleos vegetais possuem um valor elevado.¹⁸



Figura 1: Prensa Mecânica em processo de extração.¹⁸

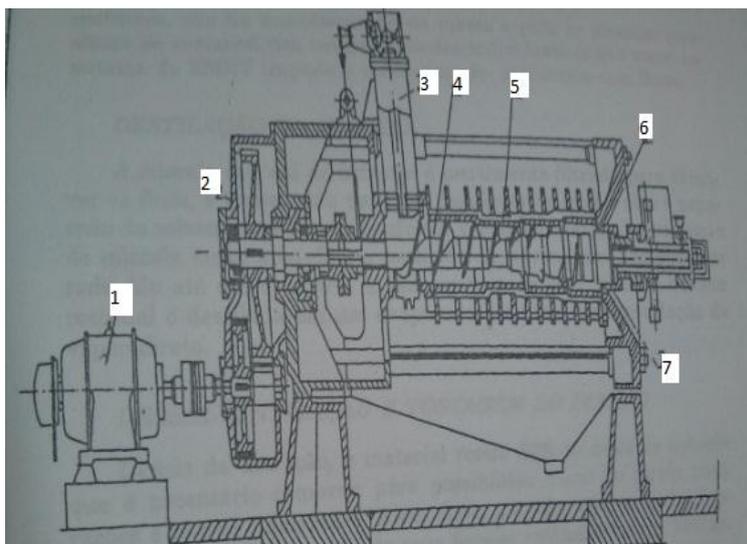


Figura 2: Esquema de uma prensa mecânica contínua. 1) Motor elétrico, 2) Redutor, 3) Entrada de semente, 4) Rosca helicoidal, 5) Cesto, 6) Cone de saída, 7) Saída da torta.¹⁸

2.2.2 Obtenção por solvente

Neste processo de extração utiliza solvente. O solvente mais utilizado é o hexano, apesar de não ser o mais barato é o que possui melhor interação com os óleos vegetais. O processo de extração por solvente possui uma etapa rápida, a dissolução, e outra lenta, a difusão. No primeiro, a extração ocorre na superfície que é o processo de desengordurar a semente. A difusão ocorre através da parede celular até que ocorra o equilíbrio óleo-miscela-solvente.¹⁸

Em laboratório o processo mais utilizado é a extração por Soxhlet. Neste processo a torta fica separada da mistura óleo-solvente. A temperatura de trabalho é de aproximadamente 70 °C, que é a temperatura de evaporação do hexano. Neste processo o solvente fica em contato com a torta durante a extração.¹⁸

2.3 Obtenção de biodiesel

Pró-álcool e Pró-óleo, programas criados entre 1970 e 1980, foram incentivados pela crise de abastecimento de petróleo que afetava o mundo a época. Estes programas tinham o intuito de substituir parcial ou totalmente os combustíveis derivados de petróleo por combustíveis alternativos derivados da cana de açúcar e de óleos vegetais.¹⁹ O único programa que vingou a época foi o Pro-álcool que deu início ao uso de álcool combustível em veículos que usam o ciclo Otto, seja na sua forma hidratada ou na sua forma anidra em blendas com gasolina.^{20, 21} A demanda crescente por energia e da consciência ecológica, tem incentivado a produção de biocombustíveis como uma rota alternativa para complementar a matriz energética brasileira. Além do mais os biocombustíveis tem um papel importante quanto

à diminuição de emissão de poluentes, CO_x, SO_x, e compostos aromáticos, derivados dos combustíveis fósseis que são responsáveis pela poluição atmosférica.^{22, 23, 24, 25, 26}

A primeira patente de produção de ésteres metílicos ou etílicos, conhecidos hoje como biodiesel, foi depositada em 1937, pela rota da transesterificação básica ou alcoólise de óleos vegetais. Esta reação diminui a viscosidade dos triacilglicerídeos aproximando-os das características do diesel, facilitando, assim, o seu uso como combustível em motores do ciclo Diesel.^{19, 27} Esta reação, no entanto, não é adequada para o uso de matérias-primas com mais de 0,5% de ácido graxo livre (FFA), pois acarreta na formação de sabão e emulsões estáveis, dificultando a separação e purificação do biodiesel, e aumenta o consumo de catalisador. Além disso, para a produção de biodiesel pela rota alcoólica básica tanto o óleo quanto o álcool tem que estar com baixos teores de água, podendo conter no máximo 0,1-0,3% m/m. Estes fatores elevam o custo de produção do biodiesel em até 60-75%.^{8, 10, 19}

Uma alternativa que permite o uso de matérias-primas ácidas é a esterificação ácida homogênea utilizando ácidos de Brønsted, como ácido sulfúrico e ácido clorídrico, para evitar a formação de sabão com o ácido graxo livre presente. No entanto, esta reação, com catalisadores ácidos de Brønsted, é cerca de 4000 vezes mais lenta que os catalisadores básicos para transformar os triacilglicerídeos (TAG) em monoalquilester (MAE) além de necessitar de altas temperaturas e ser altamente corrosivo (considerando temperaturas acima de 373 K).^{19, 22, 28}

Atualmente, encontra-se na literatura propostas de utilização de alguns materiais graxos não usuais, como óleos e gorduras animais que podem ser obtidos pelo beneficiamento de subprodutos das indústrias de carnes, borra de soja,^{29, 30} resíduos domésticos e industriais, e oleaginosas perenes, como macaúba, pinhão manso.³¹ A principal vantagem destas matérias-primas para a produção de biocombustíveis é o seu baixo custo.³² No entanto, essas matérias-primas, no estado bruto, possuem uma grande quantidade de AGL's em sua composição necessitando de um pré-tratamento ou rotas alternativas de produção do biodiesel.^{31, 32}

Então, no intuito de viabilizar o uso dessas matérias-primas com alto teor de ácido graxo livre (AGL) para a produção de monoalquilésteres de ácidos graxos com alto rendimento, diferentes rotas são encontradas na literatura. Uma delas é a reação em duas etapas, realizada com catalisadores homogêneos (ácidos ou bases de Brønsted), ou catalisadores heterogêneos (ácidos de Lewis), em apenas uma etapa. Essas reações são aplicadas em óleos residuais e brutos com alto teor de ácido graxo. Para a catálise homogênea, inicialmente é realizada a esterificação dos ácidos graxos livres utilizando catalisadores ácidos de Brønsted, como ácido clorídrico²⁸, ou sulfúrico³³, ativos para reagir com o AGL e formar monoéster. Em seguida a mistura obtida é neutralizada e seca, sendo realizada na sequência a alcoólise básica do triacilglicerídeo (TAG) (reação i e ii da Figura 3). Esse processo não é interessante para as indústrias, pois na etapa de esterificação, por necessitar de aquecimento, torna o processo altamente corrosivo a temperatura acima de 373 K quando usados ácidos de Brønsted.^{10, 14, 19, 31, 32} No segundo processo a esterificação e a transesterificação ocorrem simultaneamente.

Esse processo pode ser realizado com catalisadores ácidos de Brønsted ou heterogêneos, com sítios ativos tipo ácido de Lewis, como os óxidos de íons de metais e zeólitas, na presença de álcool (metanol - MeOH ou etanol – EtOH).^{23, 28} Nessa reação os ácidos graxos e o triacilglicerídeos são transformados em monoalquilester (reação iii da Figura 3).

A rota descrita na reação iv e v da Figura 3 é outra alternativa para conversão de substratos ricos em AGL livre. Primeiro, é realizada a hidrólise total do TAG com catalisadores ácidos de Lewis ou Bronsted, transformando-o em ácido graxo. Após o tratamento para retirar o excesso de água e a glicerina, é realizada a esterificação ácida. Esse processo tem como vantagem a produção de glicerina com alto grau de pureza, além de se obter uma alta conversão do FA em biodiesel.^{19, 31, 32, 35}

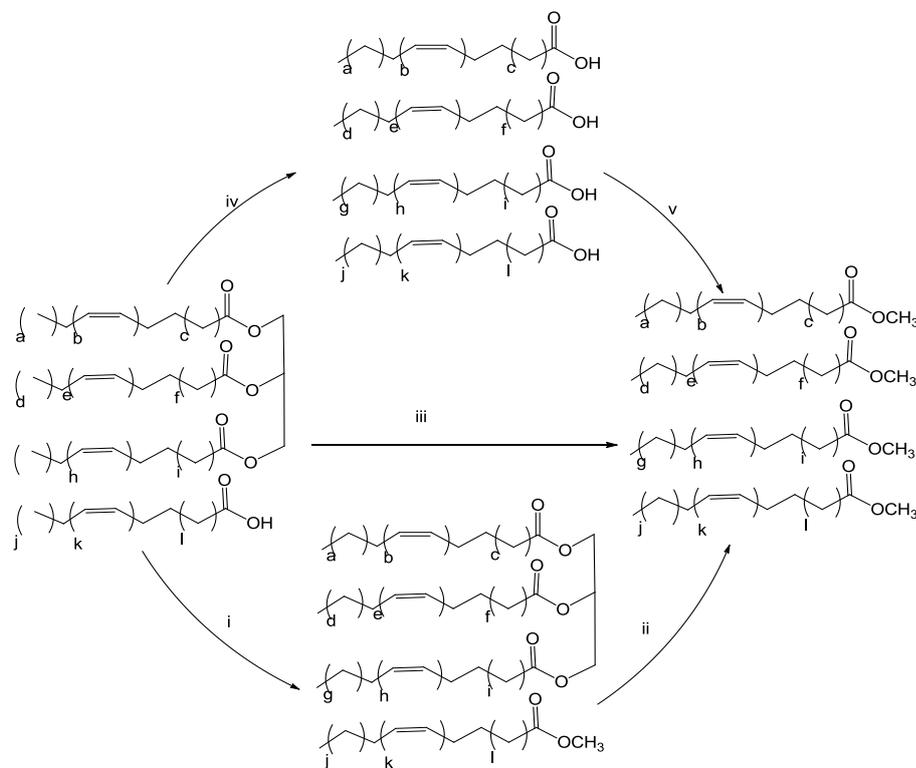


Figura 3: Abordagem geral da produção de monoéster de matéria-prima com FA por rotas diversificadas. i) esterificação;²³ ii) transesterificação; iii) esterificação e transesterificação; iv) hidrólise; v) esterificação.

Outro processo para a obtenção de biocombustíveis a partir de materiais graxos é a pirólise, conhecido como craqueamento. Neste, a matéria prima é colocada a alta temperatura, com ou sem catalisador, para que ocorra a quebra das moléculas formando hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Os produtos que podem ser obtidos são parafinas lineares e cíclicas, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos. O produto obtido está em proporções variadas, pois a rota de pirólise não é possível obter um controle do produto final.^{25, 29} A utilização deste processo foi inicialmente estudado entre 1930 e 1945, no período da Segunda Guerra Mundial, por alguns países, como a China, para produzir derivados de petróleo, como a gasolina e o Diesel. A China utilizou o óleo de tungue para produzir o seu produto.^{8, 19, 25} A vantagem dos

biocombustíveis obtidos por esta rota é que possuem propriedades semelhantes aos hidrocarbonetos obtidos a partir do petróleo, podendo ser utilizados diretamente nos motores.

2.3.1 Transesterificação

A reação de transesterificação é a principal tecnologia para obtenção de biodiesel no Brasil e no mundo. É o processo de transformação dos triacilglicerídeos, óleos e gorduras, utilizando alcoóis de cadeia curta, metanol ou etanol, na presença de catalisador, para a obtenção de mono-alkil-ésteres como produto e a glicerina como subproduto (Figura 4 – Reação A). O processo da reação consiste em três etapas consecutivas e reversíveis, sendo a formação do di-acilglicerídeo (DAG) e mono-acilglicerídeo (MAG) as etapas intermediárias.³⁴ Esta reação, quando na presença de água, ocorre o equilíbrio entre os diversos ésteres e seus respectivos AGL's e álcoois, como ilustra o esquema B da Figura 4.^{19, 35}

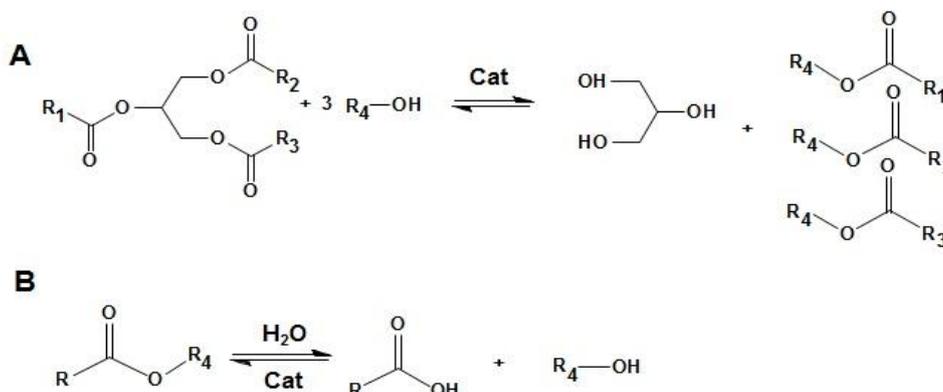


Figura 4: A → Reação simplificada da transesterificação de triacilglicerídeo para a obtenção de monoalquilester. B → Equilíbrio entre os ésteres e os ácidos graxos na presença de água/álcool.^{8, 18, 19, 20, 32}

Devido à reversibilidade da reação de transesterificação é necessária a adição de excesso de álcool, apesar da estequiometria mostrar uma proporção molar óleo/gordura e álcool de 1:3, para deslocar o equilíbrio para a formação de mono-alkil-ester.

O processo de transesterificação pode ser realizado de duas formas, utilizando catalisador homogêneo ou heterogêneo. A primeira, que é o processo mais usual, a reação é realizada utilizando ácidos e/ou bases de Brönsted ou Lewis em álcoois de cadeia curta. Na reação, utilizando bases como catalisador, a espécie ativa, o alcóxido, será formado pela reação do álcool com a base (KOH ou NaOH Figura 4 - A).^{8, 10, 16, 19, 31, 32} Esse irá realizar um ataque nucleofílico à carbonila do TAG para formar o mono-alkil-ester e a glicerina. Na heterogênea, os catalisadores sólidos formam a espécie ativa, sítios ácidos de Brönsted e/ou

Lewis, na presença de metanol, reagem com o TAG e formam os MAE e a glicerina.^{8, 10, 16, 19, 23, 31,33,36,37,38} Esse último tem a vantagem em relação à homogênea por fornecer um produto mais puro após a reação, além da possibilidade de reutilização dos catalisadores. No entanto, tem a desvantagem de ser uma reação mais lenta, necessitar de altas temperaturas. Dessa forma, o processo mais usual nas indústrias de biocombustíveis é a reação de transesterificação homogênea por ter um menor tempo de reação, não necessitar de altas temperaturas e possuir maior atividade.

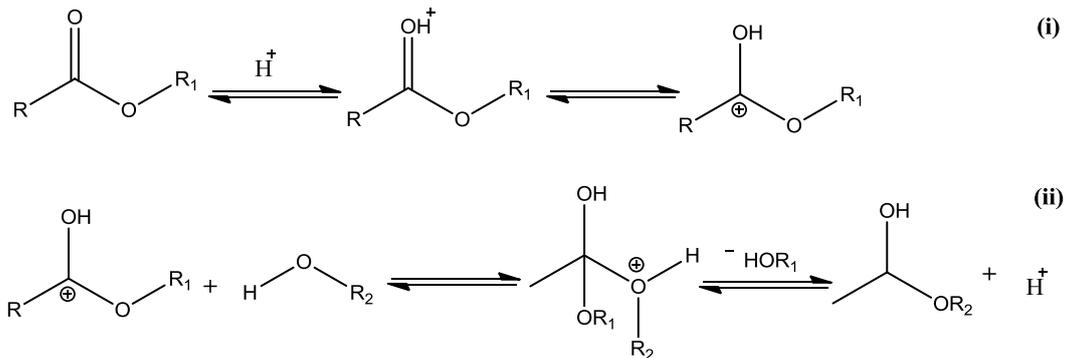


Figura 5: Esquema geral da reação de transesterificação ácida de Brønsted.^{28,35}

2.3.2 Esterificação

A reação de esterificação consiste em transformar os ácidos graxos (FAs) em ésteres na presença de catalisador. Assim como a transesterificação, essa reação pode ser realizada utilizando catalisadores homogêneos, ácidos de Brønsted, ou heterogêneos, ácidos de Lewis, e a temperatura reacional ótima está entre 100 e 150 °C.³⁹ A reação de esterificação com catalisador ácido de Brønsted ocorre da seguinte forma: inicialmente o ácido protona reversivelmente os ácidos graxos facilitando o ataque de um nucleófilo fraco, como o metanol, formando um intermediário tetraédrico (mecanismo i da Figura 6). Em seguida o intermediário sofre outra protonação seguida da saída de uma água da reação para formar o éster como produto. Esta reação é mostrada no mecanismo (ii) da Figura 6.⁴⁰

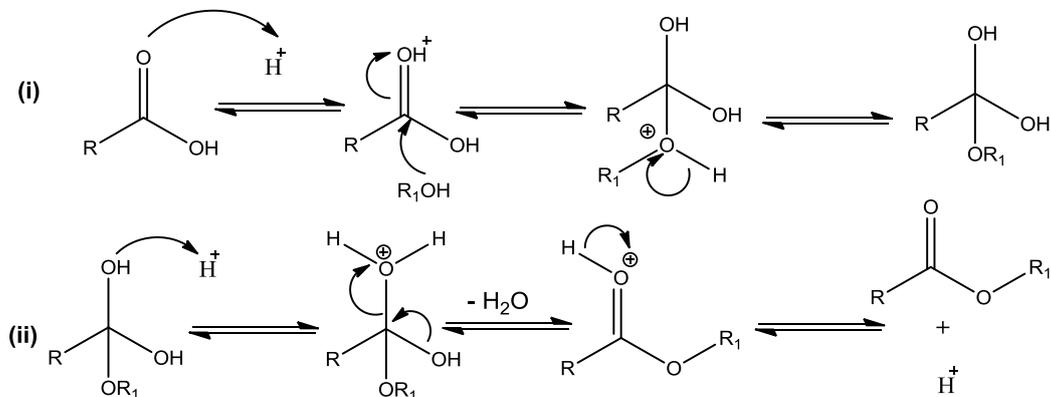


Figura 6: Mecanismo de esterificação ácida de Brønsted de ácidos graxos livres.⁴¹

No caso da reação heterogênea há o mecanismo proposto na Figura 7 abaixo. O estudo do mecanismo proposto para a reação de transesterificação/esterificação catalisada por ácidos de Lewis foi feito usando complexos de metais em sistema homogêneo e pode ser observado na Figura 7^{13, 31, 39, 41}. O complexo de metal na presença de álcool (MeOH) forma a espécie catalítica ativa com o surgimento do sítio vacante que permite a coordenação da carbonila presente nos óleos e/ou gorduras (Tri, Di, Monoacilglicerídeo ou ácidos graxos). A coordenação com a carbonila aumenta a sua polarização facilitando o ataque nucleofílico pelo metanol de cadeia pequena, formando então um estado intermediário de quatro centros,^{33, 42} e, após rearranjo, forma o monoalquiléster.

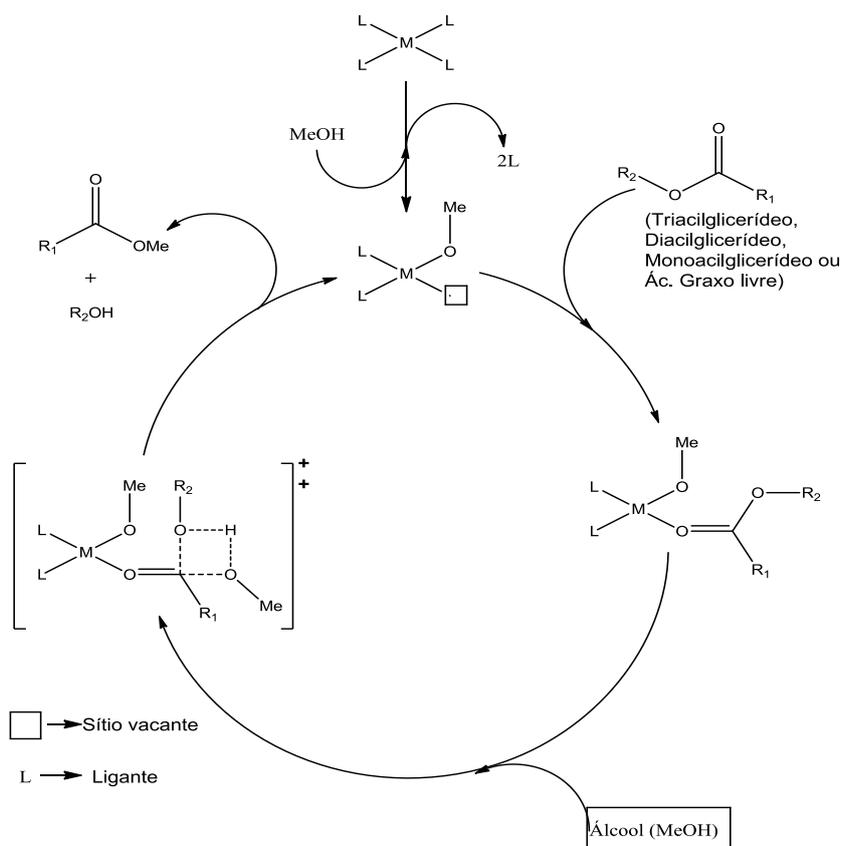


Figura 7: Mecanismo de esterificação e/ou transesterificação do triacilglicerídeo utilizando catalisador metálico com sítio ácido de Lewis.¹⁸

2.3.4 Hidrólise

A hidrólise é a reação reversa da esterificação, que acontece na presença de água e de um catalisador ácido. Um éster (TAG, DAG, MAG ou MAE) reage com a água, na presença de um o catalisador, formando o ácido carboxílico e a glicerina como produtos, como mostra a Figura 8.¹⁷ A reação de hidrólise pode ocorrer tanto na presença de catalisadores ácidos de Brönsted quanto de Lewis, como o CdO,⁴³ DMC (Fe - Zn),⁴⁴ ou, ainda, pela ação de enzimas, livres ou imobilizadas^{45, 46}, sendo a temperatura reacional variando de 150 °C a 250 °C. A temperatura que tem mostrado melhores resultados, segundo a literatura, é de 200 °C com

proporção molar de 1:50 de óleo e água.²³ A Figura 8 mostra o mecanismo de formação do AGL's pela reação de hidrólise de acilglicerídeos, que é uma reação reversível. A reação ocorre em um meio ácido com excesso de água. Inicialmente, o hidrônio protona reversivelmente o éster facilitando a entrada da água formando um intermediário tetraédrico como mostra a Figura 8 (i). Em seguida o intermediário sofre outra protonação seguida da saída de um álcool e um íon hidrônio formando o AGL, como mostra a Figura 8 (ii).

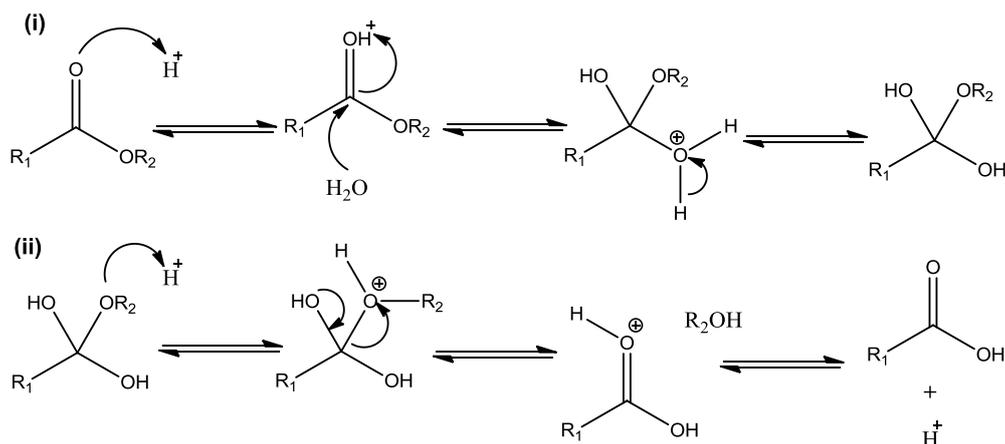


Figura 8: Reação de hidrólise de éster (TAG, DAG, MAG e/ou MAE) em meio ácido.^{35, 47}

2.4 Catalisadores ácidos de íons de metais

A pesquisa por catalisadores ácidos heterogêneos tem crescido nos últimos anos. Esse aumento se deve à facilidade de se separar e purificar o mono-alkiléster, pois não são formados sabões, além do fato de ser facilmente recuperado o catalisador, permitindo a reutilização do mesmo.^{23, 23} Como exemplo, diversos óxidos (Sn²⁺, Pb²⁺, Zn⁺², Cd⁺² e Al⁺³) e óxidos mistos ([Al₂O₃]₄(SnO)] e [(Al₂O₃]₄(ZnO)]⁴¹ de íons de metais foram testados em reações de transesterificação, esterificação e hidrólise e apresentaram resultados satisfatórios.^{40, 41, 45, 46} Além desses sistemas catalíticos, encontram-se na literatura outros catalisadores ácidos de Lewis com elevada atividade para as reações de esterificação e/ou transesterificação e hidrólise com grande potencial de reciclo, tais como complexo com duplo Fe-Zn (DMC),⁴⁸ zeólitas com diferentes razões Si/Al ou impregnada com La³⁺,^{46, 49} e zircônia tungstenada.^{50, 51} Alguns destes catalisadores apresentaram grande atividade em reciclo, chegando a realizar até três ciclos sem uma perda considerável da atividade.

2.3.5 Craqueamento térmico e catalítico

O craqueamento térmico é o processo de obtenção de hidrocarbonetos por meio de reações que ocorrem a temperaturas de 350 °C a 450 °C. Durante o processo ocorrem quebras das ligações químicas do fragmento carboxila dos acilglicerídeos para formar hidrocarbonetos de cadeias curtas e longas, além de aromáticos e alifáticos cíclicos, e de compostos oxigenados.⁵² A formação dos produtos pode ser observada na Figura 9.

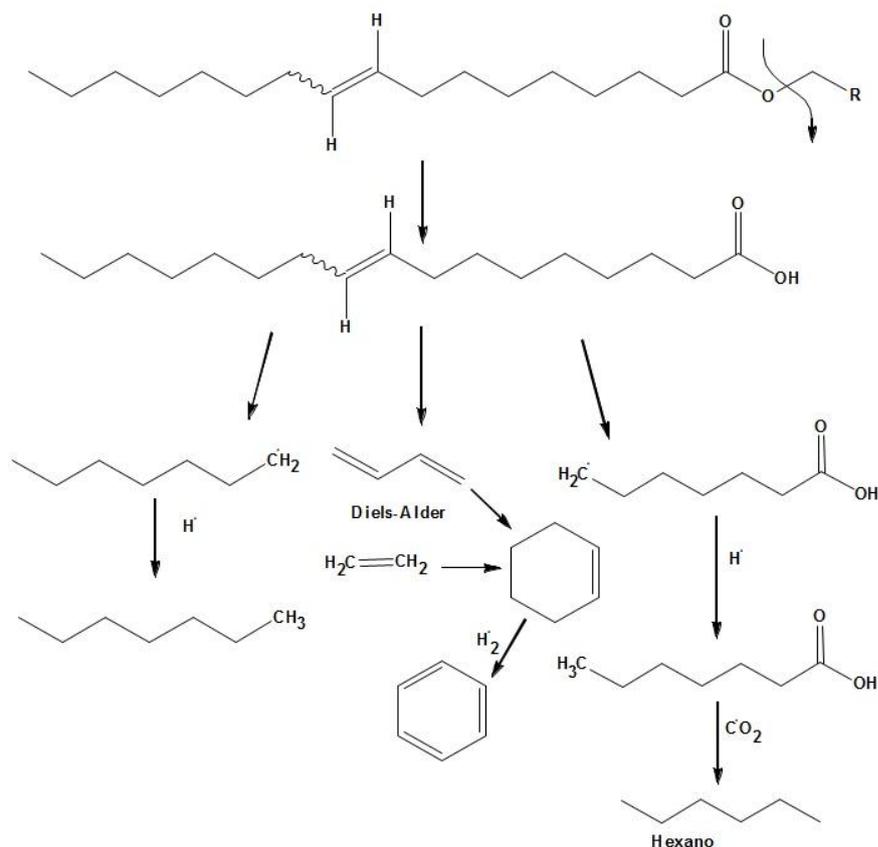


Figura 9: Produto gerais da reação de craqueamento térmico.⁵³

A reação de pirólise dos óleos e gorduras ocorre em duas etapas consecutivas. Na primeira, que é o craqueamento primário, ocorrem quebra das ligações C-O do triacilglicerídeo (TAG) e a formação de ácidos carboxílicos. Para esta primeira etapa são aceitos na literatura dois mecanismos, a gama eliminação e a beta eliminação, que são mostrados, respectivamente, nas Figuras 10 e 11.^{25, 54, 55, 56} No mecanismo de transferência de hidrogênio gama tem-se a liberação de três alcenos e um triacetin como subproduto. No caso da beta eliminação o hidrogênio beta da glicerina, que é o mais ácido, interage com o oxigênio da carboxila do TAG, liberando os ácidos carboxílicos, cetenos e acroleínas.^{56, 57}

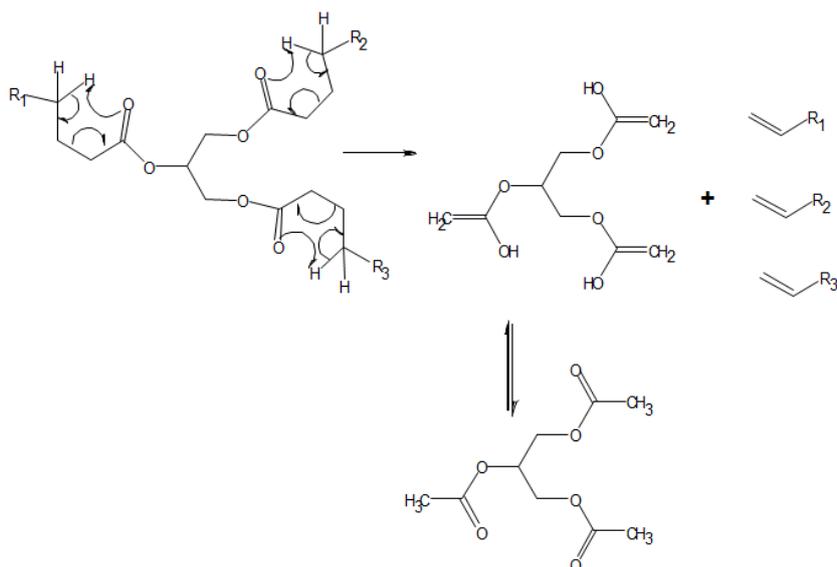


Figura 10: Mecanismo de transferência gama: (A) = equilíbrio ceto-enólico. ^{25, 56, 58, 59}

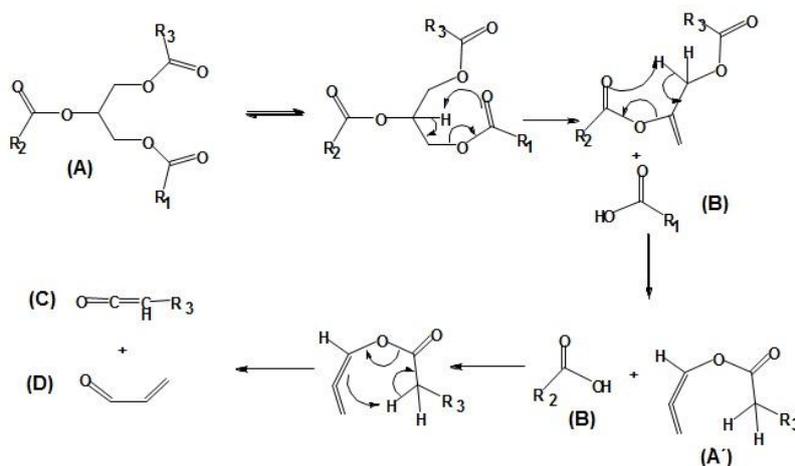


Figura 11: Mecanismo de beta eliminação (A) triacilglicerídeo; (A') Intermediário instável; (B) Ácidos carboxílicos; (C) Cetenos; (D) Acroleína. (R₁, R₂, R₃) São cadeias carbônicas saturadas ou insaturadas com tamanhos variados que dependem diretamente do tamanho do triacilglicerídeo. ^{25, 55, 56, 58, 59}

A segunda etapa, chamada de craqueamento secundário, é a decomposição dos ácidos carboxílicos formados durante a primeira etapa. Esta etapa possui dois caminhos para a formação dos produtos. A descarbonilação (Figura 12 A); que produz água (H₂O), alcenos e monóxido de carbono (CO₂); e a descarboxilação (Figura 12 B), que forma alcanos e monóxido de carbono (CO₂). A partir desta quebra os produtos são facilmente formados por via radicalar. ^{56, 60}

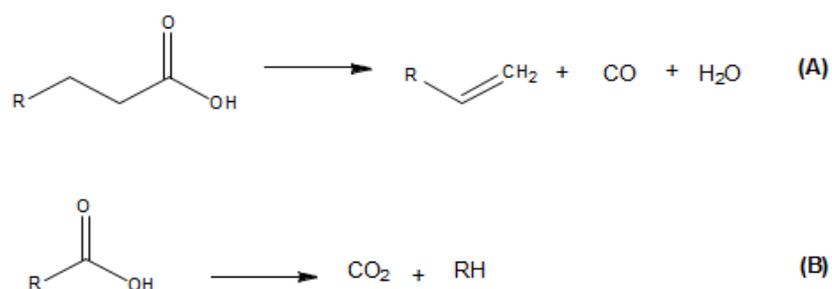


Figura 12: Craqueamento secundário; (A) descarbonilação; (B) descarboxilação.⁵⁶

O produto final obtido pelo processo de pirólise tem como vantagem apresentar as características semelhantes aos hidrocarbonetos obtidos a partir do petróleo. Isolando-se a fração adequada, que pode ocorrer por destilação, pode-se obter um biocombustível capaz de ser utilizado diretamente nos motores. A desvantagem é que se o produto não for desoxigenado completamente, ele pode apresentar uma acidez suficiente para acarretar em problemas no motor, como corrosão e desgaste de peças.^{55, 56}

3. Metodologia Experimental

3.1 Reagentes

Foram adquiridos da VETEC Química Fina LTDA e usados sem purificação os seguintes reagentes: n-hexano 97%, metanol 99,8%, KOH 85%, $MgSO_4$ 98-100%, ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95-98%, ácido fosfórico 85%, bicarbonato de sódio 99,7%, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (oxicloreto de zircônio octahidratado), $TiCl_4$ (tetracloroeto de titânio) e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (nitrato de alumínio nonahidratado). Para as análises espectroscópicas foram adquiridas os solventes com grau UV-espectroscópico: hexano 97,0%, 2-propanol 99,5% e metanol 99,0%, também adquiridos da VETEC. Hexano em tonel adquirido da ALDRICH que foi necessário realizar a destilação para utilizar no processo de extração de óleos.

3.2 Obtenção dos óleos

Alguns dos óleos utilizados foram obtidos em comunidades do interior da Amazônia, como a andiroba e a macaúba. Os óleos de castanhola e ouricurí foram obtidos no Grupo de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Os óleos de goiaba e maracujá foram extraídos no laboratório. As sementes de goiaba e maracujá foram inicialmente secas em estufas a temperatura de 70 °C durante um período de 4 h. Após esse tempo, as sementes foram trituradas com a ajuda de um moedor de bancada da ARBEL. A moagem é importante para aumentar a superfície de contato do solvente com a semente e melhorar a extração dos óleos durante o processo. Então, os óleos foram extraídos com hexano em extrator Soxhlet de 1,0 L, Figura 13. Foi colocado aproximadamente 270 g de semente triturada em papel filtro. A extração foi realizada em refluxo por aproximadamente 7 h. A mistura obtida, óleo e solvente, foi deixada em repouso em frasco ambar com sulfato de magnésio ($MgSO_4$) por 2 h para retirar a água presente no óleo. Em seguida, a mistura foi filtrada em filtro de placa porosa com terra de infusório e colocada em rota evaporador de alto vácuo até que a massa permanecesse constante.



Figura 13: Soxhlet para extração de óleo das sementes.

3.3 Reação de esterificação e transesterificação

Os óleos brutos obtidos possuem índice de acidez um pouco elevado devido a quantidade de ácidos graxos livres (AGL's) em sua composição. Devido ao alto índice de acidez a reação foi realizada em duas etapas utilizando catalisador homogêneo. Primeiro foi realizado a esterificação ácida seguida da transesterificação básica. As reações foram realizadas em um balão de fundo redondo de 500 mL, com agitação magnética e um condensador, na reação de esterificação.^{28, 31} A proporção molar de óleo e metanol foi de 1:9, isto é, para 200 g de óleo foram adicionado aproximadamente 70 g de metanol e 2 g de ácido sulfúrico (H₂SO₄), na proporção de 1:35 em relação ao metanol (Me-OH) adicionado. A reação foi colocada em um banho de 60 °C com agitação vigorosa durante 2 h. Em seguida o monoalquilester (MAE) foi separado e lavado três vezes com uma solução de 5% (m/V) de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) com água destilada. O produto obtido é tratado com hexano e sulfato de magnésio (MgSO₄), assim como foi feito para os óleos para seguirmos para a segunda etapa.⁶¹ A transesterificação básica do produto obtido foi realizada a temperatura ambiente em um balão de fundo redondo de 500 mL, uma chapa de agitação e agitador magnético, hidróxido de potássio (KOH) e metanol (Me-OH). Para a reação foi mantida a mesma proporção molar de óleo e metanol de 1:9 sendo adicionado 1% (m/m) de hidróxido de potássio (KOH) na proporção de 1:40 em relação ao metanol (CH₃OH). O produto obtido, o biodiesel, é separado da glicerina, do excesso de metanol e da base com a ajuda de um funil de separação. O biodiesel é lavado três vezes com uma solução de 5% de ácido fosfórico (H₃PO₄) para neutralizar o catalisador, seguida de uma lavagem com água destilada. O produto obtido é colocado em um frasco com sulfato de magnésio e hexano, seguido por filtração e evaporação do hexano em rota evaporador. A identificação dos monoalquilester (MAE), ácidos graxos (AGL), monacilglicerídeo (MAG), diacilglicerídeo (DAG), triacilglicerídeo (TAG) foram identificados com o equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (H¹RMN). A reação de transesterificação foi realizada pelo menos duas vezes para obter mais que 97% de monoalquilester no produto final.

3.4 Reação de Craqueamento

Para a reação de craqueamento foram pesados 200 g de óleo em um balão de três bocas de 500 mL, o qual foi acoplado a um sistema de destilação simples (Figura 14). A reação foi realizada em duplicata para obter a quantidade necessária de amostra para as análises físico-químicas.

Corrosão ao Cobre ASTM D130. Nessa análise uma lamina de cobre é polida, de acordo com a norma, e mergulhada na amostra de acordo com a especificação quanto a quantidade de amostra e tempo de contato. Após o tempo determinado a placa é retirada e a coloração é comparada com uma placa de referência de corrosão.

Densidade a 15 °C e 20 °C seguindo a norma NBR 7148. A densidade foi medida com a ajuda do densímetro digital da marca Anton Parr (DMA 35N). As amostras, do craqueamento e da transesterificação, foram postas em banhos termostáticos até as temperaturas desejadas para obter as densidades.

Resíduo de Carbono ASTM D189. É uma análise importante para detectar a quantidade de carbono residual do combustível nas câmaras de combustão. A análise foi seguida de acordo com a norma ASTM D189. Nessa reação a amostra foi queimada e pesada para obter o resultado necessário para a análise.

Ponto de Entupimento de Filtro a Frio ASTM D6371. Esta norma resfria a amostra em banho criostático até o seu ponto de congelamento, isto é, até formar flocos que podem entupir o filtro de análise e/ou congelar a amostra ou dificultar a vazão da amostra para dentro do equipamento. É uma análise que simula as condições térmicas do meio.

Índice de Acidez AOCS Cd3d63. O produto das reações foi analisado por índice de acidez através da titulação ácido-base seguindo o método AOCS Cd3d63.

Estabilidade Oxidativa EN14112. Esta análise acelera a oxidação dos materiais com a injeção controlada de oxigênio e controle de temperatura. Foi realizada no equipamento RANCIMAT modelo743 da Metrohm, seguindo a norma.

Capacidade Calorífica ASTM D240. Esta análise foi realizada no equipamento Parr modelo 6725.

3.6 Síntese do catalisador

Para a síntese de catalisadores tipo óxidos mistos foi utilizado o processo de coprecipitação para originar aluminas dopadas com os metais desejados. Neste processo os catalisadores de alumínio, titânio e zircônio foram preparados a partir de soluções aquosas de sais dos metais desejados no produto final. Os sais utilizados para o preparo das soluções foram $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (oxicloreto de zircônio octahidratado), $TiCl_4$ (tetracloreto de titânio) e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (nitrato de alumínio nonahidratado), os quais foram obtidos de fontes comerciais (ALDRICH) e utilizados sem prévia purificação.

A proporção molar do sólido desejado no catalisador foi de 8 mols de óxido de alumínio para cada 2 mols dos outros óxidos (óxido de zircônio – ZrO_2 – ou óxido de titânio – TiO_2). Essa proporção foi seguida a partir da dissertação, Estudo do Efeito da Presença de Alumina

Dopada com TiO_2 e ZrO_2 no Craqueamento do óleo de soja – Rafael L. Quirino, para que as características dos catalisadores produzidas fossem mantidas. Para preparar 166,3 mmols de sólido foram utilizados 133 mmols de alumínio, aproximadamente 50 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dissolvido em 200 mL de água destilada, e 33,3 mmols dos outros metais, que correspondem a 11 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água destilada ou 2 mL de TiCl_4 em 150 mL de água.

Assim foram preparadas as soluções dos sais de $0,665 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $0,333 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $0,222 \text{ mol L}^{-1}$ de TiCl_4 , que foram adicionadas simultaneamente a 0,5 L de uma solução de $1,05 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (carbonato de sódio hidratado) sobre agitação mecânica durante 30 min. Logo após a agitação a mistura foi deixada em repouso sob refrigeração de aproximadamente $4 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. O precipitado foi então filtrado, com ajuda de um funil de porcelana e papel filtro, e lavado com água destilada para retirar as impurezas, como os íons de Na^+ , e seco em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Por fim o sólido foi triturado até a obtenção de um pó bem fino com granulometria de 250 nm e calcinado, com auxílio de uma mufla, a temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ou $800 \text{ }^\circ\text{C}$ com rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera oxidante, permanecendo durante 4 h na temperatura desejada, obtendo assim os catalisadores $(\text{ZrO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)$ e $(\text{TiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$.

3.6.1 Caracterização dos catalisadores

A área superficial dos materiais foi obtida a partir das isotermas de adsorção física de N_2 (77 K), no equipamento Quantachrome, NOVA-2200. A área superficial específica foi calculada pelo método BET e a distribuição do tamanho de poros pelo método BJH. A análise de acidez superficial dos catalisadores foi obtida por meio da técnica de Termodesorção de amônia (NH_3 -TPD), utilizando um equipamento Quantachrome, CHEMBET-3000. As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um aparelho analisador termomecânico Shimadzu DTG 60. As amostras foram aquecidas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando um fluxo de ar de 30 mL min^{-1} .

Os espectros na região do infravermelho (FTIR) dos materiais foram obtidos em um Espectrômetro FTIR IR-Prestige-21 da Shimadzu, com faixa espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans, utilizando-se pastilhas de KBr na proporção 1mg de amostra para 99 mg de KBr. Os difratogramas de raios X dos catalisadores foram obtidos utilizando-se um difratômetro da Rigaku com variação angular de 20° a 80° (2θ), radiação de $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda=1,78897 \text{ \AA}$) e velocidade de exposição 1° min^{-1} .

3.7 Reações de hidrólise

As reações de hidrólise foram realizadas em um reator PARR 5500 SERIES COMPACT REATOR de 100 mL, com controlador PARR 4843 de temperatura, pressão e agitação mecânica. Para que não houvesse variação na cinética, as reações foram realizadas

sob agitação constante de 800 rpm, em duas temperaturas reacionais iniciais para obter o melhor resultado e em diferentes tempos de reação, além de monitorar as pressões em cada experimento que variavam de 170 a 194 psi. Os reagentes e os catalisadores foram colocados simultaneamente no reator, permanecendo sem agitação até que o sistema atingisse a temperatura desejada. O aquecimento levava em torno de 30 a 40 min. Ao atingir a temperatura os tempos reacionais eram registrados.

As temperaturas reacionais foram 180 °C e 200 °C, sendo esta última a temperatura definida para realizar as reações.^{22, 39, 62} Inicialmente foi realizada uma reação sem catalisador, adicionando apenas óleo e água destilada na proporção molar de 1:50, aproximadamente 10,0 g de óleo para 10,31 g de água, para servir como branco da reação.

Em seguida foram realizadas reações, mantendo a mesma proporção molar 1:50 de óleo e água, variando a porcentagem do catalisador, de 1%, 2,5% e 5% (% m/m), e do tempo reacional, 2 h, 4 h e 6 h. Após as reações os produtos foram devidamente lavados e separados dos resíduos com a ajuda de uma centrífuga. Os catalisadores usados foram os calcinados a 500 °C, pois como apresentado nos resultados das análises as calcinadas a 500 °C e 800 °C apresentam características semelhantes.

Com o intuito de aumentar o rendimento as reações foram realizadas em duas etapas na tentativa de deslocar o equilíbrio da reação e aumentar o rendimento na formação do produto desejado. Inicialmente foi adicionado óleo e água (1:50), 1% (m/m) de catalisador de alumina zircônio e temperatura de 200 °C. Após a primeira reação, a fase oleosa (superior) foi separada da mistura obtida com a ajuda de uma centrífuga. O catalisador separado foi devidamente tratado. O catalisador foi lavado com hexano para retirar o resíduo de óleo e seco em estufa a 110 °C durante 30 min. Em seguida, foi adicionado novamente ao reator junto com a fase oleosa obtida e água destilada, mantendo a proporção de 1:50. Foi posto para reagir por mais algumas horas e separado novamente dos seus resíduos com a ajuda da centrífuga. Os tempos das primeiras e segundas reações estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Tempo de reação das reações em duas etapas.

Primeira reação	Segunda reação
2 h	2 h
4 h	2 h
4 h	4 h

Finalmente, foram realizadas algumas reações de reciclo com o catalisador de alumina zircônio na tentativa de reutilizá-los. As reações foram feitas nas mesmas proporções de óleo e água (1:50), de catalisador (1% m/m) e com tempo reacional de 2 h cada a 200 °C. Inicialmente adicionou óleo e a água com 1% de catalisador de alumina zircônio no reator. Após as duas

horas de reação, a fase oleosa foi separada com a ajuda de uma centrífuga e com a adição de uma pequena quantidade de hexano para diminuir a densidade do produto e obter uma melhor separação. O catalisador foi devidamente separado, lavado com hexano e seco em estufa a 110 °C durante 30 min. Esse catalisador tratado foi recalcinado a uma temperatura de 500 °C durante 4 h, e adicionado novamente ao reator junto com óleo e água, na mesma proporção molar de 1:50, óleo e água, e 1% m/m de catalisador e reagido por 2 h a temperatura de 200 °C. Este procedimento foi realizado três vezes, utilizando sempre novo óleo e água e reutilizando o catalisador.

3.8 Análises químicas dos produtos

Os monoalquilesteres (MAE) e os ácidos graxos (AGL) obtidos pelas reações foram analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em um cromatógrafo Shimadzu CTO 20A com detector UV-vis, $\lambda = 205$ nm, equipado com uma coluna Shim-Pack VP – ODS (C – 18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno). O volume de injeção de 20 μ L de amostra em fluxo de 1 mL min⁻¹. A temperatura da coluna foi mantida em 40 °C e as amostras foram dissolvidas em uma solução de 2 – propanol/hexano (5:4, v:v) e injetada diretamente na coluna com a ajuda de uma seringa. Após a injeção, um gradiente binário de 20 min foi empregado: 100% de metanol e 0% de 2-propanol/hexano (5:4, v:v) em 0 min; 50 % de metanol e 50% de 2-propanol/hexano (5:4, v:v) em 10 min, mantidos isocraticamente até 20 min.

A cromatografia gasosa foi realizada no equipamento da Shimadzu GC-17 acoplada a um detector de massa e coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONA-M50-042), com 50 m de comprimento, 015 mm de diâmetro e 0,42 μ m de espessura de filme. A corrida ocorreu entre uma variação de temperatura de 80 °C e 180 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A identificação dos picos foi realizado com a ajuda da biblioteca presente no *software* do equipamento (Wiley Library CLASS-5000, 6ª Edição) com mais de 95 % de similaridade. Esta análise foi realizada apenas para o bio-óleo, devido à semelhança com o diesel de petróleo.

A análise dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN-¹H) foi realizada em um equipamento Anasazi Instruments Inc, modelo Eft-60. O deslocamento químico (δ) está expresso em parte por milhão (ppm). Foi utilizado TMS (Tetra Metil Silano) com clorofórmio na amostra. Na análise os picos referentes ao hidrogênio terminal do glicerol esta entre 4,10 a 4,42 ppm, e o deslocamento do hidrogênio interno mais os olefínicos é de aproximadamente 5,40 ppm. A diminuição do deslocamento δ de 5,40 ppm e o desaparecimento dos deslocamentos δ entre 4,10 a 4,42 ppm, devido a retirada da glicerina pelo processo de transesterificação, e o aparecimento do deslocamento δ de 3,67 ppm referente ao hidrogênio do metil ester formado, como mostra a Figura 15.

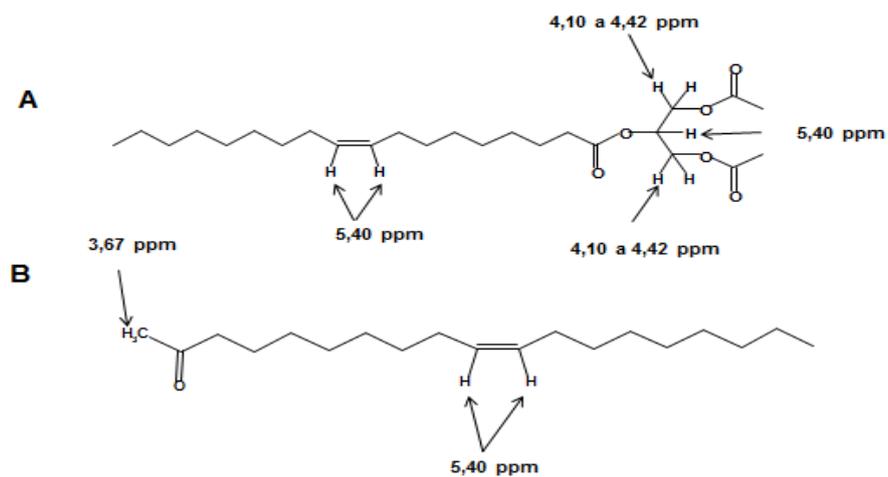


Figura 15: Deslocamento químico dos espectros de RMN- ^1H ; A = Triacilglicerídeo e B= Monoalquilester.

O produto das reações, os ácidos graxos, foi analisado por índice de acidez através da titulação ácido-base seguindo o método AOCS Cd3d63 citado na seção 3.5, caracterização do biocombustível.

4. Resultados e Discussão

4.1 Obtenção de óleos

Como mencionado na parte experimental, foram realizadas extrações de óleos das sementes de maracujá e goiaba. A porcentagem de óleo da semente de goiaba determinada foi de 9,0%, enquanto que a de maracujá apresentou uma porcentagem em óleo de 25,0%. As outras oleaginosas apresentam quantidade de óleo superior a 25%. Dentre os óleos extraídos a goiaba é única que não compensa para a produção de biodiesel, pois a porcentagem de óleo é muito inferior ao de soja, que é de 23%.

Como se pode analisar na Tabela 2, os óleos possuem composições diferentes. O Ouricuri, por exemplo, possui 90% de ácidos graxos saturados e 10% de insaturados em sua composição. A quantidade de saturações e insaturações, o tamanho das cadeias carbônicas, a conformação, a quantidade de AGL's são importantes para entender as propriedades físico-químicas dos óleos e dos produtos formados.

Tabela 2: Composição dos ácidos graxos dos óleos de Ouricuri (SC),¹⁴ macaúba (AA),¹⁴ castanhola (TC),¹⁰ andiroba (CG),¹⁰ maracujá (PE)⁷, goiaba (PG)⁷ e soja¹⁹.

Ácidos Graxos	SC	AA	TC	CG	PE	PG	Soja
C8:0 (caprílico)	13,0	-	-	-	-	-	-
C10:0 (cáprico)	8,0	-	-	-	-	-	-
C12:0 (láurico)	48,0	-	-	-	-	-	-
C14:0 (mirístico)	14,0	-	0,1	0,5	0,1	0,1	-
C16:0 (palmítico)	5,0	25,0	28,3	25,3	12,0	7,0	14,0
C16:1 cis 9 (palmitoleico)	-	6,0	0,9	-	-	-	-
C18:0 (esteárico)	2,0	5,0	4,9	10,5	-	5,1	4,0
C18:1 (oleico)	7,0	52,0	31,3	57,8	18,1	10,5	24,0
C18:2 cis/cis 9,12 (linoleico)	3,0	11,0	32,8	5,9	68,8	76,0	52,0
C18:3 cis/cis/cis 9,12,15 (linolênico)	-	1,0	1,7	-	1,0	-	6,0
C18:3cis/cis/cis 6, 9, 12 (gama linolênico)	-	-	-	-	-	0,8	-
C20:1 cis 9 (gadoleico)	-	-	-	-	-	0,5	-
Saturado (%)	90,0	30,0	34,2	36,3	12,1	12,2	18,0
Mono-insaturado (%)	7,0	52,0	31,3	57,8	18,1	11,0	24,0
Poli-insaturado (%)	3,0	18,0	34,5	5,9	69,8	76,8	58,0

A composição dos óleos reflete diretamente nos resultados físico-químicos dos biodieseis e do próprio óleo, pois estão diretamente relacionados com as interações inter e intramolecular de Van Der Waals que acarreta no empacotamento dos ácidos graxos e, conseqüentemente, nas propriedades de viscosidade, densidade, oxidação, dentre outros como pode ser visto na Tabela 3. Além disso, as propriedades físico-químicas dos óleos e

gorduras podem variar de acordo com o tamanho e número de insaturações das cadeias carbônicas presentes na matéria prima, como pode ser observado comparando-se os resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3. Como pode observar, o ouricuri (SC) é o que possui maior quantidade de ácidos graxos saturados, com 90% de cadeias saturadas e 10% de insaturadas, sendo 7% de monoinsaturadas e 3% de poli-insaturadas, seguida da andiroba (CG); com 36% de saturadas, 58% de monoinsaturada e 6% de poli-insaturadas; castanhola (TC), com 34% de saturadas, 31% de monoinsaturada e 35% de poli-insaturadas, macaúba (AA), com 30% de saturadas, 52% de monoinsaturada e 18% de poli-insaturadas, goiaba (PG), 12% de saturadas, 11% de monoinsaturadas e 77% de poli-insaturadas, e maracujá (PE), com 12% de saturadas, 18% de monoinsaturadas e 70% de poli-insaturadas.^{3, 10, 14, 18}

Iniciando pela viscosidade e pelo índice de acidez (IA), pode-se observar, na Tabela 3, que o óleo com maior viscosidade é o de macaúba (AA), seguida da andiroba (CG), castanhola (TC), goiaba (PG), ouricuri (SC) e maracujá (PE). Já os índices de acidez têm a macaúba (AA), maracujá (PE), andiroba (CG), castanhola (TC), Ouricuri (SC) e goiaba (PG). A viscosidade da macaúba (AA) é devido ao alto índice de acidez (IA), de $112 \text{ mg}_{(\text{KOH})}/\text{g}_{(\text{amostra})}$ (Tabela 3), e da sua composição que possui 52% de ácidos graxos monoinsaturado. A grande quantidade de oxigênio, devido ao IA elevado, aumenta as interações intermoleculares, as ligações hidrogênio, acarretando no aumento da viscosidade. Além disso, a quantidade de ácidos graxos monoinsaturados (Tabela 2) livres aumenta a agregação molecular (empacotamento) corroborando no aumento da viscosidade. Em seguida vem a andiroba (CG), que possui a segunda maior viscosidade e a castanhola (TC). Pode observar que as viscosidades dos óleos são próximas, Tabela 3, assim como a porcentagem de ácidos saturados e insaturados, que são aproximadamente 35 e 65%, diferindo na quantidade de ácidos mono e poli-insaturados e na quantidade de AGL's nos óleos. A viscosidade do óleo de castanhola (TC) é menor. Aproximadamente 34,5% é de poliinsaturado enquanto da andiroba (CG) é de 5,9%. A castanhola (TC) possui maior quantidade de cadeias poli-insaturadas de 18 carbonos (Tabela 2) em relação a de andiroba (CG), que dificultam no empacotamento molecular e diminui a viscosidade, assim como a densidade. As cadeias poli-insaturadas dificultam no empacotamento das moléculas diminuindo a viscosidade do óleo de castanhola (TC) em relação a andiroba (CG). Além disso, a quantidade de AGL's presente no óleo de castanhola (TC) é menor, o que acarreta em uma menor interação da força de ligação hidrogênio. E nos óleos de castanhola (TG), Ouricuri (SC) e maracujá (PE) pode-se observar que os de maracujá (PE) e goiaba (PG) possuem aproximadamente 88% de ácidos graxos insaturados e 12% de saturados, já o Ouricuri (SC) possui 90% de saturados e 10% de insaturados. A diferença entre o óleo de maracujá (PE) e o de goiaba (PG) está no IA do óleo de maracujá (PE) que é maior, como pode ser visto na Tabela 3. Essa diferença na acidez acarretou na viscosidade baixa do óleo de maracujá (PE) em relação à de goiaba (PG) e de Ouricuri (SC). Como se pode observar, apesar de o óleo de maracujá (PE) possuir a composição semelhante à de goiaba (PG), o maracujá possui a viscosidade mais baixa. Isso ocorre devido a grande quantidade de AGL's, que acarreta na dimerização das moléculas de

AGL diminuindo a força de cisalhamento entre as moléculas, e a quantidade de moléculas poli-insaturadas de 18 carbonos (C18:2) que dificulta o empacotamento e diminui a interação intermolecular diminuindo a viscosidade e a densidade em relação ao óleo de goiaba. Já no caso do óleo de goiaba (PG), apesar de possuir a mesma composição os ácidos graxos estão na forma de triacilglicerídeo, moléculas maiores, e quase não possui AGL's o qual aumenta a força de cisalhamento, e assim aumenta a viscosidade. Já o óleo de Ouricuri (SC), apesar de possuir 90% de ácidos graxos saturados as cadeias carbônicas são menores. As insaturações do SC são de carbonos C:8 (12%), C:12 (48%), C:14 (13%) e C:16 (5%) que possuem menor força de interação intermolecular e diminuem a viscosidade.^{3, 10, 14, 18}

Tabela 3: Propriedades físico-químicas dos óleos de Ouricuri (SC), macaúba (AA), castanhola (TC), andiroba (CG), maracujá (PE) e goiaba (PG).

Propriedades físico-químicas	SC	AA	TC	CG	PE	PG
Viscosidade (mm ² s ⁻¹) ± 0,1	27,6	41,9	36,8	38,4	22,5	28,9
Acidez (mg _(KOH) /g _(amostra)) ± 0,1	1,5	112	10,5	36,1	103	1,2
Densidade a 20 °C (kg/m ³) ± 1	922	919	913	915	907	919
Poder calorífico (MJ kg ⁻¹)	38,6	40,3	38,0	37,6	40,3	38,0
Corrosão ao Cobre	1 a	1 a	1 a	1 a	1 a	1 a
Estabilidade oxidativa (h)	10,7	0,07	10,4	2,79	1,25	4,01

Analisando a densidade, pode-se observar que o óleo de maior densidade é o Ouricuri (SC), seguida da goiaba (PG) e macaúba (AA), andiroba (CG), castanhola (TC) e maracujá (PE). Assim como a viscosidade, a densidade é uma grandeza relacionada com a composição dos óleos e com a interação das forças de Van Der Waals. O óleo de Ouricuri (SC) devido a composição, Tabela 2, ao realizar a análise de densidade a 20 °C no óleo observa-se a solidificação desse. Isso se deve ao empacotamento das moléculas e as interações intermoleculares que são facilitadas pela quantidade de moléculas saturadas em sua composição. A macaúba (AA) e a goiaba (PG) apresentaram o segundo maior valor. Observando a composição dos óleos de macaúba (AA) ela é muito parecida com o de andiroba (CG), no entanto a densidade não é a mesma, devido ao alto IA do óleo de macaúba (AA). Devido a essa acidez ocorre a dimerização dos ácidos no óleo de macaúba (AA) que aumenta a densidade em relação à andiroba (CG). Já no caso da goiaba (PG) a densidade é parecida com a macaúba (AA). Por a composição do óleo de goiaba (PG) ser mais uniforme em relação aos demais, isto é, a goiaba (PG) possui 78% de sua composição de ácido linoleico que apesar de possuir duas insaturações e dificultar o empacotamento, provavelmente a interação intermolecular é facilitada, aumentando assim a densidade. No entanto, ao analisar o óleo de

maracujá (PE) observa-se que a composição é parecida com a goiaba (PG) e o IA é elevado, as duas propriedades encontradas no óleo de macaúba (AA) e goiaba (PG), mas a densidade do maracujá (PE) é o menor dentre os óleos analisados. O alto IA aumenta a interação da ligação hidrogênio, o que aumenta a dimerização dos ácidos graxos e possui uma grande quantidade de ácido linoleico. A junção dessas duas propriedades pode ter contribuído na diminuição da densidade do óleo de Maracujá (PE), pois ao dimerizar via interações hidrogênio, os ácidos linoléicos, devido à presença de duas insaturações, dificultam o empacotamento das moléculas.^{3, 8, 10, 14, 16, 18}

A densidade dos óleos de andiroba (CG) e castanhola (TC) são respectivamente 915 e 913 kg/m³, valores muito próximos. Como podem ser observadas na Tabela 2 as composições de ambos os óleos são parecidas, tanto na quantidade de ácidos saturados como insaturados, aproximadamente 35% de saturados e 65% de insaturados. A diferença está na quantidade de poli-insaturado presente no castanhola (TC) que é de aproximadamente 33% enquanto no andiroba (CG) é de apenas 6%. O ácido linoleico (C18:2) dificulta o empacotamento e, conseqüentemente, diminui a densidade, como pode ser observado na Tabela 3.^{10, 14, 18}

O resultado da estabilidade oxidativa corrobora para explicar a existência de antioxidantes em alguns óleos, como é o caso da castanhola (TC), da andiroba (CG), do maracujá (PE) e da goiaba (PG), que apesar de haver grande quantidade de insaturações (Tabela 2) possuem um tempo de oxidação elevado. A presença de resquício de antioxidantes pode ser observada ao analisar o ¹H RMN, mostrado na Figura 18. É observado um deslocamento químico em aproximadamente 5,35 ppm referente a hidroxila do anel aromático presente no antioxidante, como o tocoferol.⁶³ Ao observarmos os óleos, o que teve o tempo de oxidação mais baixo foi o óleos de macaúba (AA), seguida do maracujá (PE), goiaba (PG), castanhola (TC) e do Ouricuri (SC).

Era esperado que os óleos possuísem um tempo de oxidação mais baixo, semelhante aos óleos de macaúba e maracujá, por possuir grande quantidade de insaturações em sua composição (Tabela 2). No entanto, pode-se observar que devido à presença de antioxidantes o tempo de oxidação dos óleos de castanhola (TC), goiaba (PG) e andiroba (CG) é elevado. Os tempos são respectivamente de 10,4 h, 4,0 h e 2,79 h. Ao comparar com os óleos de macaúba (AA) e maracujá (PE), tempo de 0,07 h e 1,25 h respectivamente, pode-se observar que esses apresentaram os menores tempos de oxidação dentre os óleos (Tabela 3) apesar da composição parecida.^{5, 10, 12, 14, 15, 18}

No caso do poder calorífico, pode-se observar que o que possui o maior valor é a macaúba (AA) e o maracujá (PE), seguida do ouricurí (SC), castanhola (TC) e goiaba (PG) e por fim a andiroba (CG) (Tabela 3). O poder calorífico está relacionado ao tamanho da cadeia alquil e a relação diferente entre as ligações C-C, C=C, C-H, C-O e C=O, que possuem energias equivalentes.

E por fim a análise de corrosão ao cobre. Ao compararmos as placas de cobre com a placa de referência da norma, todos os resultados deram 1 a. Esse resultado significa que o material não sofreu corrosão, pois não houve mudança de coloração na placa de cobre. Isso já era esperado, pois os óleos vegetais não apresentam enxofre em sua composição.

4.2 Reação de craqueamento térmico

Foi realizado o craqueamento térmico dos óleos de andiroba (CG) ouricuri (SC), castanhola (TC), macaúba (AA), maracujá (PE) e goiaba (PG). A mistura de produtos obtida em cada caso, que a seguir será chamada de bio-óleo, foi inicialmente analisada por CG-EM. A partir das análises de CG-EM, foi observado que os bio-óleos de andiroba (CG), Ouricuri (SC), castanhola (TC), macaúba (AA), maracujá (PE) e goiaba (PG) possuem composições diferentes. Nos tempo de retenção entre 0 a 16 min, correspondem a compostos com cadeias de 2 a 9 carbonos, entre os tempos de 16 a 22 min, compostos com cadeias de 10 a 13 carbonos, de 22 a 29 min, compostos com cadeias de 14 a 18 carbonos e dos 29 até o fim da análise, são as cadeias de ácidos graxos longos.^{29, 56}

Os bio-óleos de macaúba (AA), andiroba (CG) e castanhola (TC) são constituídos na maioria por hidrocarbonetos com cadeias carbônicas acima de 14 carbonos, como pode ser vista no cromatograma da Figura 16. Aproximadamente 30% da composição dos óleos de macaúba (AA), andiroba (CG) e castanhola (TC) são de cadeias saturadas e os 70% restante de insaturadas com mais de 14 carbonos possuindo uma ou duas insaturações (Tabela 2). Devido a essa composição dos óleos de AA, CG e TC os bio-óleos apresentaram maior quantidade de picos no tempo de retenção acima de 16 min, pois durante a pirólise com aproximadamente 30% do óleo ocorre apenas a separação do glicerol formando hidrocarbonetos de cadeias grandes e com o 70% restante ocorre a quebra das insaturações formando cadeias carbônicas menores, que são os picos formados abaixo dos 16 min no cromatograma além das cadeias carbônicas maiores que podem ser formadas pela junção de radicais formada durante a pirólise.^{8, 20, 25, 29, 32}

No Ouricuri (SC) pode-se observar que os picos estão concentrados entre o tempo de 20 a 26 min. Essa faixa de tempo corresponde às cadeias carbônicas de 12 a 14 carbonos que são referentes aos hidrocarbonetos formados a partir do ácido láurico, que corresponde a 48% da composição do óleo, e do mirístico (C12:0), que corresponde a 14% (C14:0). O óleo de SC, diferente dos demais, tem 90% de sua composição de ácidos saturados, o que facilita visualização da composição do craqueado formado, como pode ser visto no cromatograma (Figura 16). Nos óleos de maracujá (PE) e goiaba (PG) observa-se que a composição é inversa do Ouricuri (SC). A composição desses óleos é de aproximadamente 90% de insaturados e 10% de saturados enquanto o de SC é de 90% de saturado e 10% de insaturado. Sendo assim, o produto formado apresenta cadeias carbônicas menores em seu cromatograma, como pode ser observado na Figura 17. Os bio-óleos de PE e PG apresentam picos em quase todo o

cromatograma. Nesses produtos pode-se observar que houve a formação tanto de compostos de cadeias longas quanto curtas devido a grande quantidade de insaturações na composição do óleo. O óleo de PE e PG possuem em sua composição, respectivamente, 68 e 76% de ácido linoleico (C18:2). Isto é mais de 50% da sua composição é de moléculas com duas insaturações. Essa composição acarreta na formação de cadeias carbônicas menores assim como maiores devido a formação de radicais, como dito anteriormente, formando o cromatograma mostrado na Figura 17.^{3, 8, 19, 20, 25, 29, 32, 56}

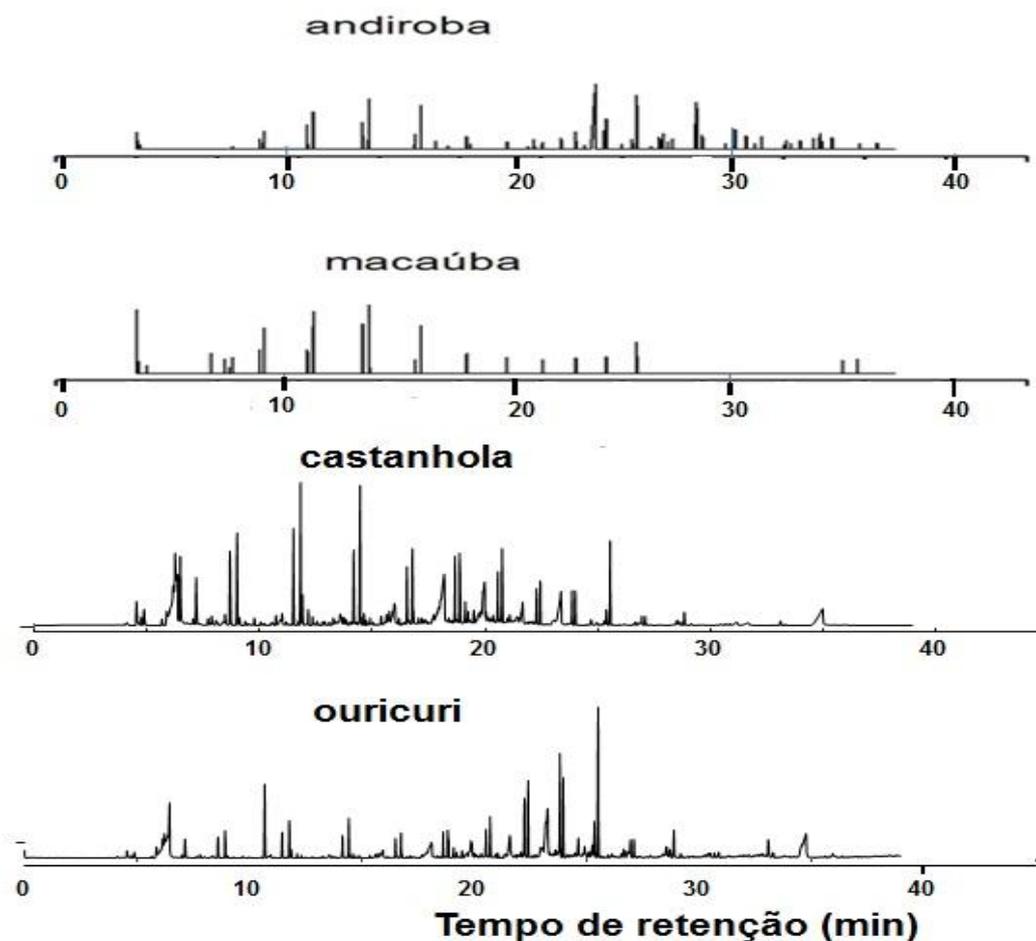


Figura 16: Cromatografia de massa dos bio-óleos de macaúba, Ouricuri, castanhola, andiroba, maracujá e goiaba.

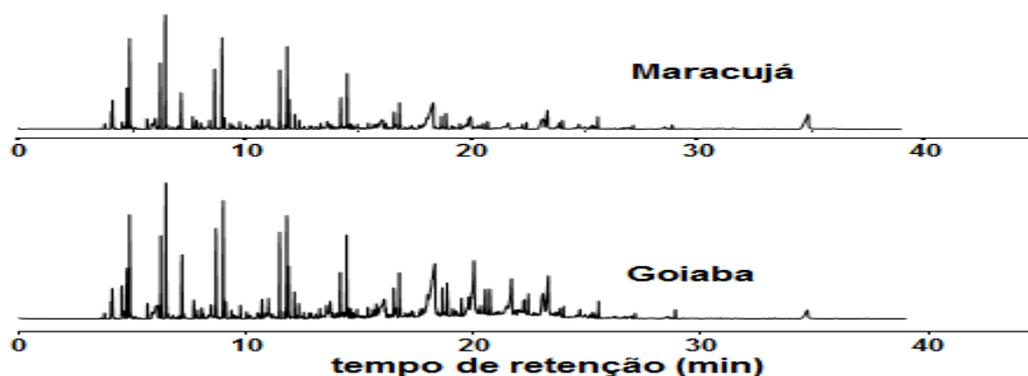


Figura 17: Cromatograma do bio óleo de maracujá e goiaba.

As principais propriedades físico-químicas dos bio-óleos obtidos pelo processo de craqueamento térmico foram analisadas e estão apresentadas na Tabela 4. Como esta mistura, apesar de apresentar semelhança com o diesel de petróleo, não é especificada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Devido a essa semelhança foram utilizados os métodos especificados para a análise de diesel.

Tabela 4: Análise físico-química dos bio-óleos de Ouricuri (SC), macaúba (AA), castanhola (TC), andiroba (CG), maracujá (PE) e goiaba (PG).

Propriedades físico-químicas	SC	AA	TC	CG	PE	PG	Diesel de petróleo	Normas	
Viscosidade ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	5,1	4,0	5,5	4,9	7,2	4,7	2 a 5	ASTM D445	
Ponto de fulgor ($^{\circ}\text{C}$)	25	35	29	66	83	43	38 mín \pm 0,5 $^{\circ}\text{C}$	ASTM D93	
Resíduo de carbono (%)	0,2	0,4	0,3	0,7	0,6	0,7	0,25	ASTM D189	
Acidez $\text{mg}_{(\text{KOH})}/\text{g}_{(\text{amostra})}$	180,9	133,6	150,9	143,2	154,6	134,7	-	AOCS CD 3d-63	
Densidade a 20 $^{\circ}\text{C}$ (kg/m^3)	876	848	871	864	874	868	820 a 880 \pm 1	NBR 7148	
Poder calorífico (MJ kg^{-1})	38,6	38,7	41,0	38,0	37,0	35,2	-	ASTM D240	
Corrosão ao Cobre	1 a	1 a	1 a	1 a	1 a	1 a	1	ASTM D130	
Índice de cetano	39,8	44,5	-	-	-	-	46	ASTM D4737	
Destilação Automática	10 %	217,4	148,3	218,0	106,0	216,0	186,1	ASTM D613	
	50 %	290,9	279,4	329,0	283,0	337,1	331,3		245 a 310
	90 %	346,1	349,9	326,0	348,0	345,8	328,1		360

Pode-se observar na Tabela 4 que a viscosidade do bio-óleo de macaúba (AA) é menor que a dos demais. Em ordem crescente de viscosidade tem-se a macaúba (AA), seguida da goiaba (PG), andiroba (CG), Ouricuri (SC), castanhola (TC) e por fim o maracujá (PE). Isso se deve a composição do produto obtido durante o processo de pirólise. Nesse processo o triacilglicerídeo sofre quebra na sua estrutura formando cadeias menores, devidos ao craqueamento primário e secundário. Isso diminui as interações intermoleculares e intramoleculares, facilitando o escoamento e diminuindo a força de cisalhamento. A influência dessas interações na viscosidade dos produtos pode ser facilmente entendida ao comparar os bio-óleos de andiroba (CG), ouricurí (SC) e castanhola (TC). As três matérias primas possuem mais que 30% de sua composição de ácidos graxos saturados, diferindo apenas no tamanho das cadeias carbônicas e na porcentagem de insaturados em sua composição (Tabela 1). Analisando a CG, observamos que possui a terceira menor viscosidade, seguida do SC e a TC. A andiroba (CG), entre as três, é o que possui maior quantidade de cadeias monoinsaturadas enquanto a castanhola (TC) possui 35% de cadeias poliinsaturadas, como pode ser visto na Tabela 1. A quantidade de cadeias insaturadas favorece a formação de produtos com cadeias menores e cadeias maiores durante a reação de pirólise devido a formação de radicais que podem ou não aglomerar formando cadeias maiores ou menores. Devido a isso o bio-óleo de andiroba (CG) possui a segunda menor viscosidade, pois provavelmente formou cadeias carbônicas menores.^{3, 19, 20, 25, 29}

Em seguida há o Ouricuri (SC) seguido da castanhola (TC). Analisando a Tabela 1, observa-se que o Ouricuri (SC) possui 90% de sua composição de cadeias saturadas. No entanto, tem viscosidade um pouco menor que a da castanhola (TC). Isso se deve a composição do Ouricuri (SC), apesar de ser saturada, as cadeias carbônicas são menores. Aproximadamente 69% da sua composição são de cadeias carbônicas saturadas com menos de 13 carbonos em sua composição. Já a castanhola (TC), aproximadamente 70% de sua composição é de cadeias carbônicas entre 16 e 18 carbonos (Tabela 1), sendo que aproximadamente 35% de sua composição de poliinsaturado que pode acarretar na formação de cadeias menores ou maiores durante a pirólise devido a formação de radicais (Figura 9). Pode-se observar que apesar da diferença na composição as propriedades físico-químicas de ambos não diferenciam muito. Isso pode ser observado ao comparar as temperaturas de destilação. É observado que as frações leves, 10% da destilação, possuem praticamente o mesmo tamanho, pois possuem a temperatura de destilação de 218 °C. Já ao analisar a temperatura intermediária, 50% de destilação, e a temperatura máxima, 90% de destilação, são um pouco diferentes.

No entanto, ao analisar os bio-óleos de goiaba e maracujá vemos que a goiaba (PG) possui a segunda menor viscosidade e o maracujá (PE) a maior viscosidade. Apesar de a composição de ambas serem parecidas o resultado da viscosidade se apresentou significativamente diferente. Essa diferença pode ter sido causada pela composição do óleo de goiaba (PG) que, segundo a literatura, possui compostos antioxidantes,⁶³ assim como o de

castanhola (TC).¹⁴ A possível ação destes antioxidantes sobre os radicais formados durante o craqueamento pode ter influenciado na composição final do bio-óleo, o que não se verifica em relação ao de maracujá (PE). Essa diferença pode ser observada também ao analisar-se a acidez, Tabela 4, do bio-óleo de PE que é maior que o da PG. O resultado mostra uma maior estabilidade à oxidação do craqueado de PG em relação ao PE após a reação de pirólise, como mostra o índice de acidez, que pode ter sido causada pelo antioxidante presente no óleo de PG.^{3, 19, 20, 25, 29}

Além disso, pode-se observar na Tabela 4 que os resultados de viscosidade podem ser corroborados pelos resultados da temperatura de destilação. A temperatura de destilação está diretamente relacionada ao tamanho da cadeia carbônica que compõe o produto, principalmente nas porcentagens de 50 e 90%, que correspondem a temperatura dos compostos mais pesados. Como pode observar os produtos mais viscosos possuem as maiores temperaturas de destilação e conseqüentemente possuem em sua composição cadeias carbônicas maiores, como já fora observado pelos cromatogramas das Figuras 16 e 17. Durante o craqueamento secundário, segundo a literatura, ocorre a quebra das moléculas formando radicais que podem interagir formando compostos diversificados, como a formação de cadeias cíclicas até cadeias maiores, o que podem ser a causa do aumento na temperatura de destilação a 50% no bio-óleo de maracujá (PE), que possui uma temperatura de 337,1 °C, em relação ao de goiaba (PG), o que mostra uma quantidade maior de compostos mais pesados. Então, a destilação corrobora com o conceito de que os antioxidantes presentes no óleo de goiaba (PG) que pode interferir na formação dos produtos, como pode ser observado nas análises físico-químicas como a destilação, viscosidade e acidez, que são menores nos bio-óleos de goiaba (PG) em relação ao de maracujá (PE), Tabela 4.^{3, 19, 25, 29}

Devido a esta composição pode-se notar que a densidade também aumenta a medida que aumenta a viscosidade, principalmente nos bio-óleos que possuem mais moléculas saturadas, que é o caso da andiroba (CG), castanhola (TC) e Ouricuri (SC). As cadeias saturadas aumentam as interações intermoleculares das forças de Van de Walls, aumentando o empacotamento das moléculas, e com isso aumentando a densidade. Devido a esse empacotamento não foi possível obter a densidade a 15 °C dos bio-óleos de andiroba (CG), castanhola (TC), goiaba (PG) e maracujá (PE), medida necessária para obter o índice de cetano da amostra (Tabela 4).

As determinações de poder calorífico, mostradas na Tabela 4, não mostraram uma mudança significativa entre os produtos obtidos. O único que se destacou um pouco foi a castanhola (TC). Neste observa-se que o poder calorífico é um pouco maior, seguida da macaúba (AA), Ouricuri (SC), andiroba (TC), maracujá (PE) e por fim a goiaba (PG). Esta análise está relacionada tanto com o teor de oxigênio presente nas ligações do bio-óleo quanto com a sua composição final após a pirólise, pois esta propriedade está relacionada com o tamanho da cadeia alquil e com as ligações C-C, C=O, C-H, C-O e C=C.

No caso do resíduo de carbono, pode-se observar que a andiroba (CG), o maracujá (PE) e a goiaba (PG) foram os que apresentaram maior resíduo em relação aos outros três bio-óleo. Esse resultado é devido a uma provável polimerização do óleo durante a queima por causa da quantidade de insaturações presentes na composição dos bio-óleos.⁶⁴ Devido a essas insaturações presente na composição do óleo, durante a pirólise pode haver a formação de radicais durante a quebra, como mostra da Figura 8. A formação desses pode levar a formação de produtos de cadeias maiores e até formar polímeros. A formação deste irá aumentar a quantidade de resíduo e conseqüentemente irá aumentar a temperatura do ponto de fulgor e da destilação das frações mais pesadas, como pode ser observado para o bio-óleo de andiroba (CG), maracujá (PE) e goiaba (PG) que possuem o maior resultado no resíduo, maior ponto de fulgor e maior temperatura de destilação, principalmente nas frações mais pesadas, que corresponde a 90% da destilação (Tabela 4). Esse resultado pode ser comprovado analisando o CG-MS. É observada uma concentração de cadeias carbônicas maiores no bio-óleo de andiroba (CG). Já no caso do maracujá (PE) e da goiaba (PG) é observado uma concentração de cadeias maiores, mas também encontramos uma concentração nas cadeias medianas.

O índice de acidez está diretamente relacionado à quantidade de ácidos formada durante a pirólise que não sofreram o craqueamento secundário. Observa-se que o produto de maior acidez foi o Ouricuri (SC), seguido do maracujá (PE), da castanhola (TC), andiroba (CG), goiaba (PG) e macaúba (AA). Note que esta é a relação inversa à acidez apresentada pelos óleos brutos (Veja Tabela 3). No caso de uma matéria-prima extremamente ácida como a macaúba, durante a pirólise o material sofre praticamente só o craqueamento secundário. Já no caso do ouricuri, que praticamente não tem ácidos graxos livres, ele precisa passar pelo craqueamento primário para então sofrer o secundário.

A análise de corrosão ao cobre não é adequada para os biocombustíveis, pois esta análise é feita para produtos do petróleo que apresentam compostos com enxofre que são responsáveis pelo ataque ao cobre, formando compostos insolúveis com coloração característica, os quais permanecem na superfície do metal. No entanto, a análise foi realizada e o resultado, como o esperado, não apresentou a formação de coloração sobre as placas de cobre, ou seja, os bio-óleos estão dentro do especificado.^{8, 10, 14, 18, 25, 29, 35, 56, 64}

Ou seja, pode-se concluir que todos os óleos podem ser usados para a produção de biocombustíveis similares ao diesel. Dentre os combustíveis analisados, os que apresentaram melhores resultados foram o Ouricuri e a macaúba, sendo que o primeiro, apesar de ter um índice de cetano menor apresenta as suas propriedades físico-químicas mais próximas às especificadas para o diesel.

4.3 Reação de esterificação e transesterificação

Analisando a Tabela 3 observa-se que quase todos os óleos possuem uma quantidade de ácidos graxos livres que dificultam a reação de transesterificação básica. Devido a isso, todas as matérias primas ácidas passaram por dois processos: primeiro a esterificação ácida seguida da transesterificação básica. Essa reação em duas etapas foi realizada com o intuito de transformar todo o óleo, *in natura*, em biodiesel.

Primeiro foi realizado a reação de esterificação ácida utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador. Essa etapa foi realizada duas vezes para todas as matérias primas por apresentarem AGL's em sua composição (Tabela 2). Em seguida a reação de transesterificação básica utilizando hidróxido de potássio (KOH) foi realizada duas vezes em cada amostra com o intuito de obter-se uma pureza maior de mono-álquilester no produto final desejado. Os produtos foram analisados por CLAE e 1H RMN. Os produtos produzidos foram os biodieseis de andiroba (CG), macaúba (AA), maracujá (PE) e a goiaba (PG), sendo que os biodieseis de Ouricuri (SC) e castanhola (TC) foram produzidos no Grupo de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Pela análise de 1H RMN, mostrada na Figura 18, e CLAE, mostrada na Figura 19, observa-se que em todos os casos o produto obtido contém um grau de pureza próximo de 98 %, o que está em acordo com a especificação ANP para biodiesel. De fato, observa-se no 1H RMN, Figura 18, que o deslocamento químico referente ao fragmento glicerina do triacilglicerídeo, entre 4,10 e 4,42 ppm, desapareceu surgindo um pico no deslocamento químico de 3,67 ppm, referente ao hidrogênio da metila do mono-éster formado

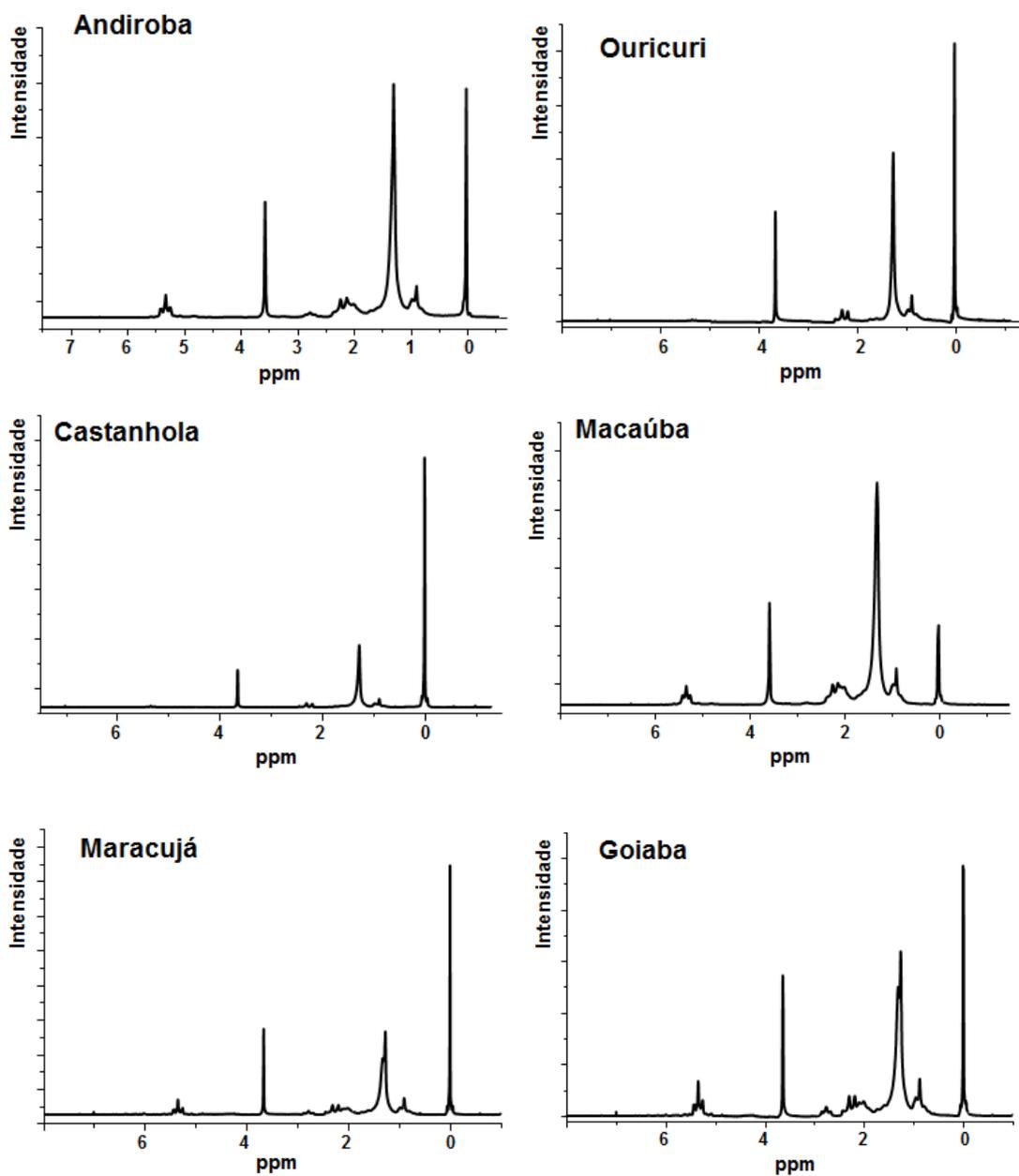


Figura 18: ¹H RMN os biodieseis de macaúba, andiroba, Ouricuri, castanhola, maracujá e goiaba.

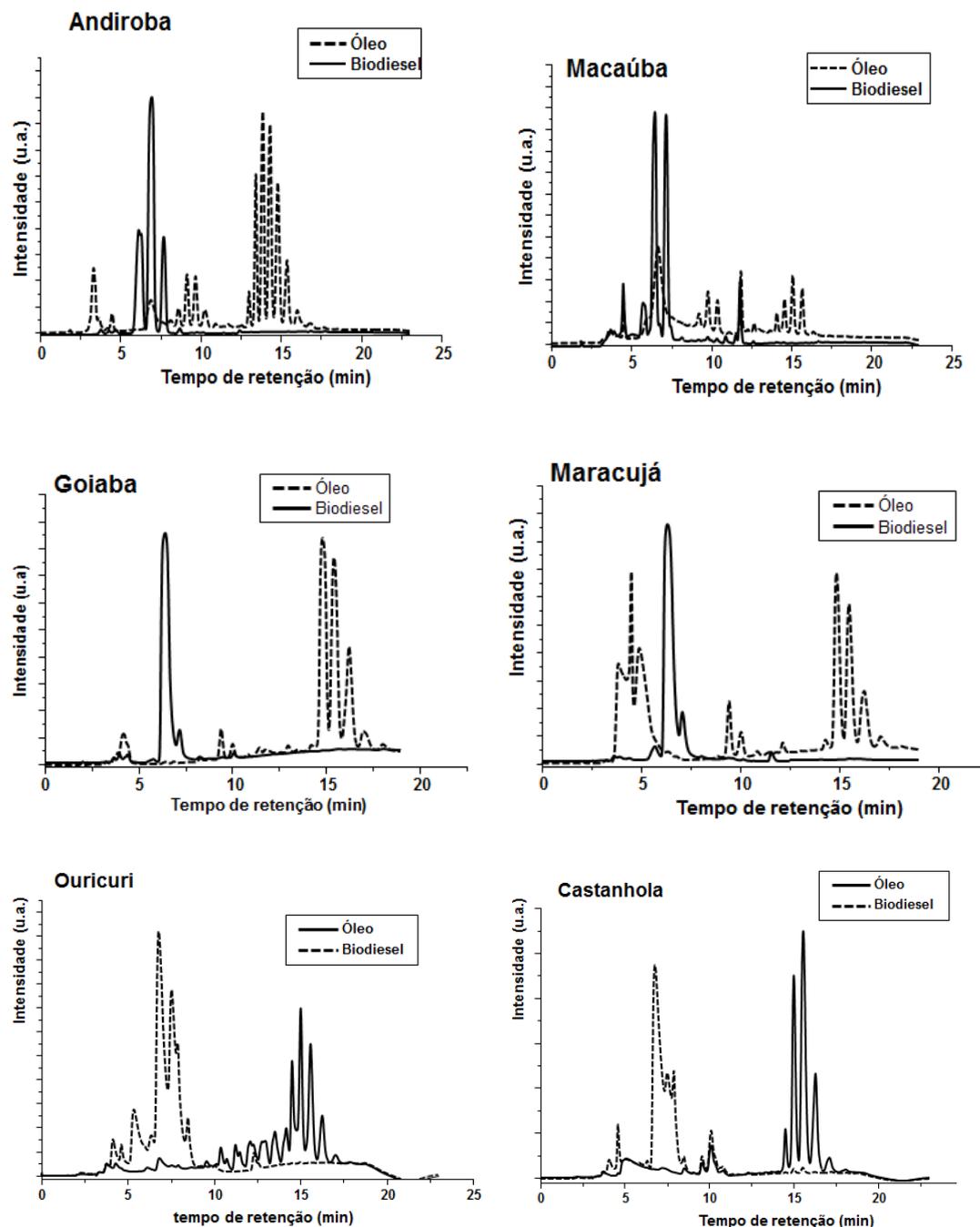


Figura 19: HPLC dos óleos e dos biodieseis de macaúba, andiroba, Ouricuri, castanhola, maracujá e goiaba.

Os resultados para as análises físico-químicas das misturas de mono-ésteres obtidas podem ser observados na Tabela 5. Como se podem observar, quase todos os biodieseis apresentaram resultados satisfatórios para as análises físico-químicas. Algumas análises ficaram fora da especificação, como o resíduo de carbono da andiroba e da castanhola e a viscosidade da macaúba (Tabela 5).

Tabela 5: Análise físico-química dos biodieseis de Ouricuri (SC), macaúba (AA), castanhola (TC), andiroba (CG), maracujá (PE) e goiaba (PG).

Propriedades físico-químicas	SC	AA	TC	CG	PE	PG	Diesel de petróleo	Normas
Viscosidade (mm ² s ⁻¹)	2,9	5,6	4,3	4,6	3,8	4,1	2 a 5	ASTM D445
Resíduo de carbono (%)	0,02	0,05	0,41	0,85	0,2	0,2	0,25	ASTM D189
Acides (mg _(KOH) /g _(amostra))	2,1	> 0,5	0,5	> 0,5	> 0,5	> 0,5	-	AOCS CD 3d-63
Densidade a 20 °C	871	883	879	875	882	882	820 a 880	NBR 7148
Poder calorífico (MJ kg ⁻¹)	37,0	41,2	38,5	39,1	40,3	41,2	-	ASTM D240
Corrosão ao Cobre	1 a	1 a	1 a	1a	1 a	1 a	1	ASTM D130
Estabilidade oxidativa (h)	9,00	0,17	2,10	6,70	0,20	0,14	6,0	EM 14112
Entupimento a filtro frio (°C)	-10	-2	12	0	- 4	- 3	19 °C (máx)	ASTM 6371

Iniciando pela estabilidade oxidativa, a partir dos resultados mostrados na Tabela 5 pode-se observar que os óleos mais insaturados são os que possuem os menores resultados. Os biodieseis de macaúba (AA), maracujá (PE) e goiaba (PG) possuem um tempo de oxidação muito baixa, entre 0,14 a 0,20 h (Tabela 5). Diferente dos biodieseis de andiroba (CG), castanhola (TC) e Ouricuri (SC) que possuem mais cadeias saturadas em sua composição o que dificulta a sua oxidação, aumentando o tempo de oxidação.

Além disso, a viscosidade e a densidade também estão relacionadas à composição do biodiesel, isto é, quanto maior a quantidade de cadeias carbônicas pequenas e insaturadas com conformação *cis*, menor será as interações das forças de Van Der Waals, e, assim, menor a densidade e a viscosidade. Iniciando pelo Ouricuri (SC), observa-se que o seu biodiesel possui a menor densidade e viscosidade. Esse produto além de ter o maior tempo de estabilidade à oxidação é o que possui cadeias menores em sua composição em relação as demais, como pode ser observando na Tabela 1. Em seguida, o que possui a menor densidade é a castanhola (TC) seguida da andiroba (CG), goiaba (PG) e maracujá (PE), e por fim a macaúba (AA). Esse resultado mostra que a macaúba (AA) é o biodiesel que possui cadeias maiores em sua composição apesar de possuir a estabilidade oxidativa próxima a da goiaba (PG) e maracujá (PE), pois a densidade está relacionada com as interações intra e intermoleculares que aumentam os empacotamentos e com isso aumentam a densidade nos produtos com cadeias maiores em sua composição.

Por outro lado, ao analisar a Tabela 5 observa-se que após o Ouricuri (SC), o biodiesel de menor viscosidade é o de maracujá (PE), seguida da goiaba (PG), castanhola (SC), andiroba (CG) e por fim a macaúba (AA). Esse resultado pode ser explicado a partir da

composição dos biodieseis, Tabela 1, que, apesar de possuírem cadeias carbônicas de mesmo tamanho, possuem muito mais cadeias insaturadas na conformação *cis* que os demais dificultando o empacotamento das moléculas e, conseqüentemente, diminuindo a viscosidade e melhorando o escoamento, como pode observar na Tabela 5.

Já na análise de entupimento a filtro frio pode-se observar que o produto que congelou a temperatura mais alta foi a castanhola (TC), seguida da andiroba (CG), macaúba (AA), goiaba (PG) e maracujá (PE) e por fim o Ouricuri (SC). O biodiesel de castanhola (TC) e o de andiroba (CG) possuem cadeias carbônicas maiores e mais insaturadas em relação as demais, pois as moléculas empacotaram a temperaturas mais altas, principalmente o biodiesel de castanhola (TC) que congelou a 12 °C, como mostra a Tabela 5.

O resíduo de carbono é uma análise que está relacionada não apenas a densidade e a viscosidade, como com a oxidação e com a reação radicalar durante a queima. Como pode-se observar na Tabela 5, apesar de a macaúba apresentar um resultado maior para a densidade e viscosidade os biodieseis de castanhola e andiroba foram os únicos que apresentaram resultado acima do permitido pela norma para o resíduo de carbono, o que provavelmente se deve a reações radicalares durante a queima.

O poder calorífico para todos os biodieseis não apresentaram diferenças significativas em relação aos óleos que os originaram o que é facilmente entendido pelo fato de não haver mudanças nas cadeias alquil dos ésteres e tampouco no tipo de ligações. No entanto, percebe-se diferenças significativas ao se comparar os biodieseis, o que está relacionado com o tamanho das cadeias alquil, que leva a uma relação diferente entre o número das ligações C-C, C=C, C-H, C-O e C=O, que possuem energias não equivalentes.

Já o resultado de corrosão ao cobre não houve mudança, pois os óleos vegetais não apresentam enxofre em sua composição, como explicado anteriormente na discussão dos bio-óleos. Como consequência, o biodiesel também não

4.4 Caracterização dos catalisadores

4.4.1 Adsorção/dessorção de N₂

Os catalisadores estudados foram calcinados em duas temperaturas específicas de 500 e 800 °C, de acordo com a literatura.^{55, 56} Na Figura 20 são mostradas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio à 77 K e o gráfico da distribuição dos tamanho de poros dos catalisadores produzidos a 800 °C. A forma da isoterma de adsorção pode fornecer informações qualitativas preliminares sobre o mecanismo de adsorção e da estrutura porosa dos materiais.

De acordo com a classificação de isotermas propostas por BET, os catalisadores analisados apresentaram isotermas do tipo IV. Nesse tipo de isoterma as maiores adsorções ocorreram em pressões relativas maiores, caracterizando a formação de sólidos mesoporosos.

Analisando o tamanho dos poros obtidos pelo método BJH, observa-se que os materiais estudados apresentam diâmetros de poros de 50 a 200 Å nos catalisadores calcinados a 500 e 800 °C.

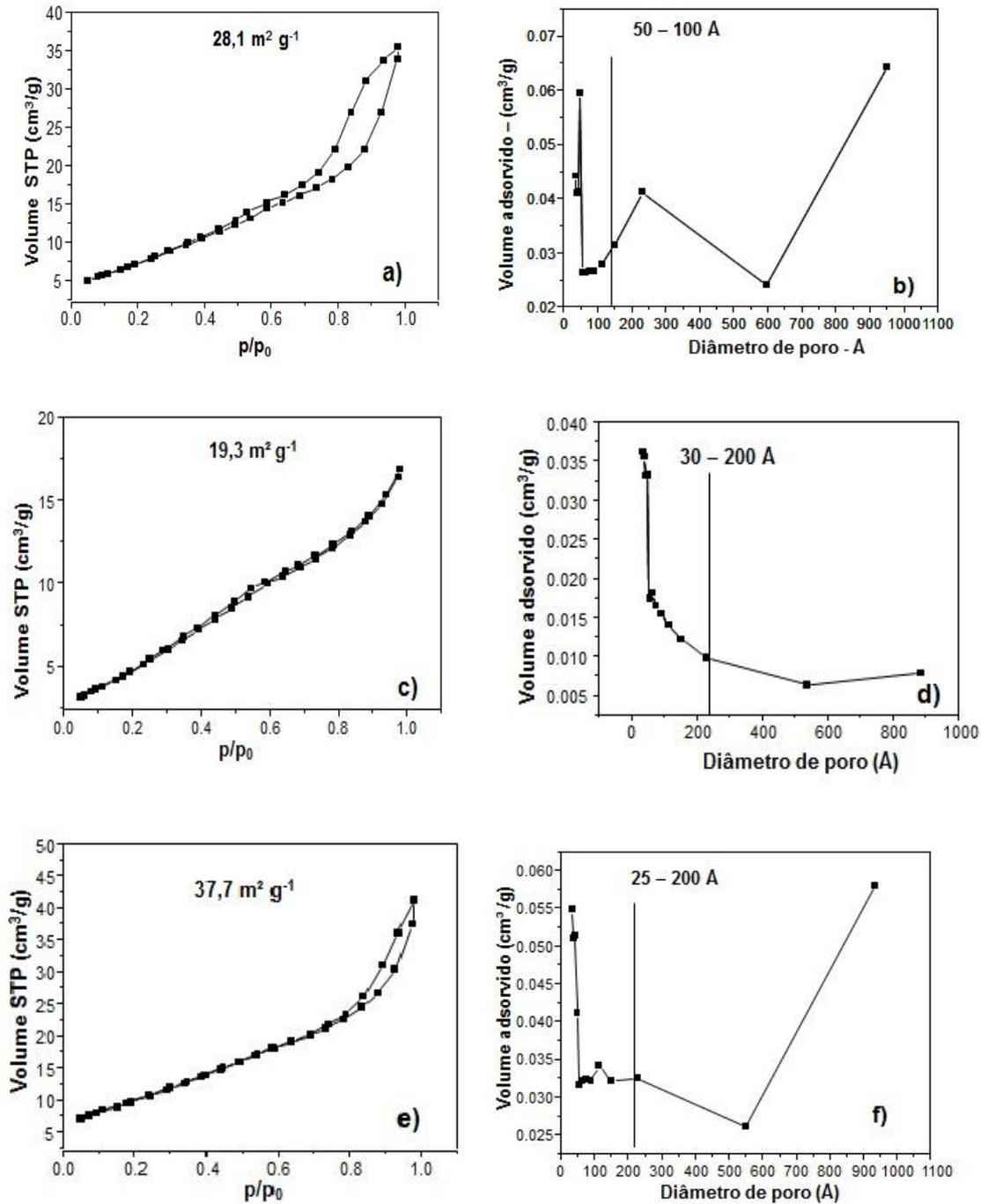


Figura 20: Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ à 77K e Distribuição de tamanho de poros pelo método BJH para os catalisadores a) e b) AlZr-800; c) e d) AlTi-800 ; e) e f) AlZrTi-800.

Na Figura 21 estão as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os materiais calcinados a 500 °C.

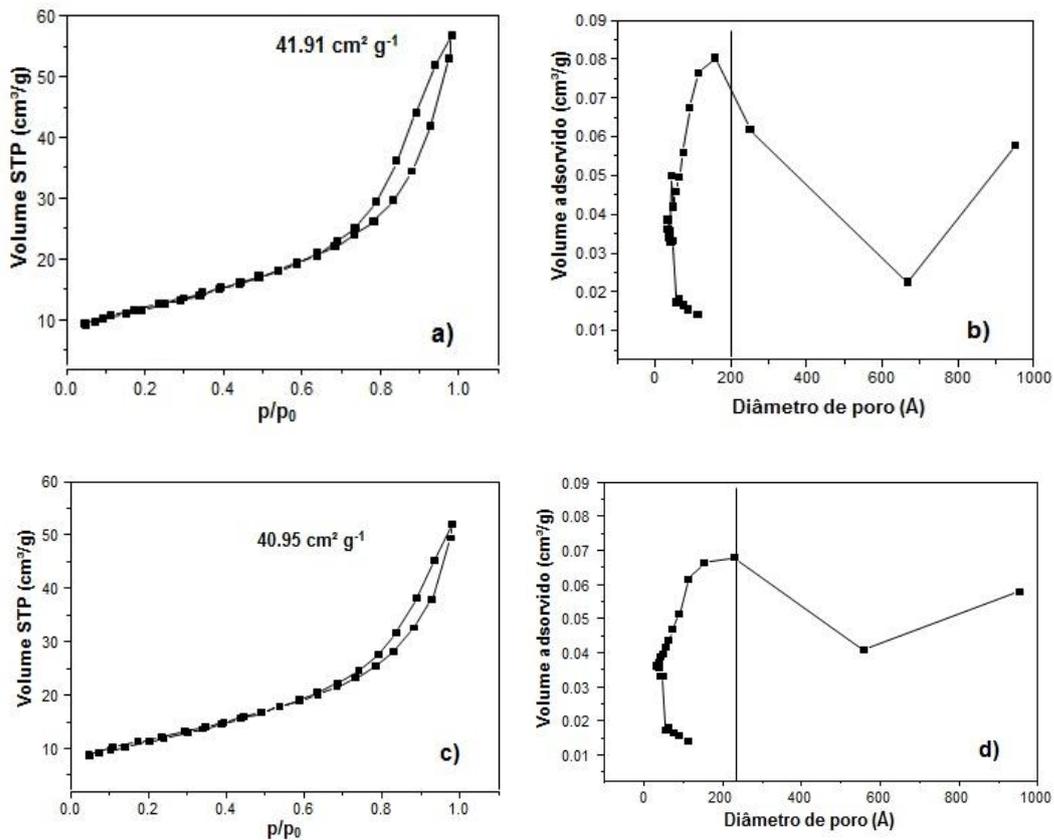


Figura 21: Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ à 77K e Distribuição de tamanho de poros pelo método BJH para os catalisadores a) e b) AlZr-500; b) e c) AlTi-500.

Os catalisadores calcinados a 500 °C apresentaram o mesmo tipo de isotermas que os catalisadores calcinados a 800 °C, mistura de isotermas do tipo II e IV, caracterizando a obtenção de sólidos mesoporosos. Contudo, comparando as áreas superficiais específicas obtidos para os materiais calcinados as diferentes temperaturas, observa-se que a diminuição da temperatura de calcinação resultou em um aumento da área superficial dos catalisadores. O que pode ser mais bem visualizado na Tabela 6. Esse resultado no aumento da área superficial dos catalisadores é um fator importante nos estudos dos catalisadores, já que a catálise heterogênea é um fenômeno de superfície e teoricamente, quanto maior a área superficial melhor a atividade catalítica do catalisador.

Tabela 6: Área superficial específica dos catalisadores calcinados a 500 °C e a 800 °C

Catalisadores	Área (m ² g ⁻¹)	Tipo de Isotherma
AlZr-800	28,1	II e IV
AlTi-800	19,3	II
AlZrTi-800	37,7	IV
AlZr-500	41,91	IV
AlTi-500	40,95	IV

4.4.2 Termodesorção de amônia (TPD-NH₄)

A Análise de TPD - Amônia dos materiais também mostrou que a diminuição da temperatura de calcinação, melhora as características do catalisador, aumentando a sua acidez. Observa-se, também, que a temperatura de calcinação de 500 °C favorece a formação de sólidos com sítios ácidos mais fortes como pode ser observado na Figura 22.

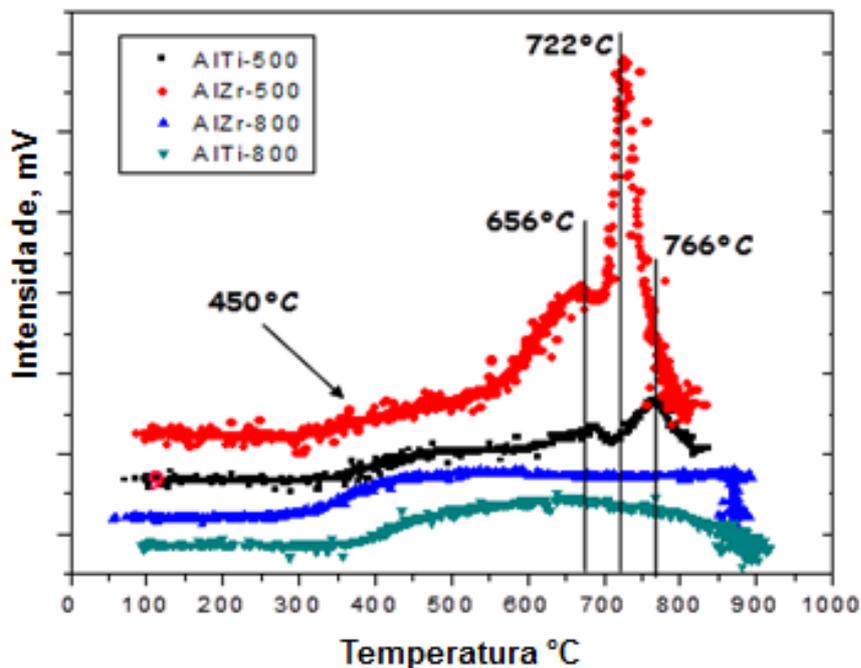


Figura 22: Curvas de termodesorção de amônia para os catalisadores calcinados a 500 °C e 800 °C

4.4.3 Difratomia de Raios X

Analisando-se os difratogramas dos catalisadores produzidos, observa-se que eles obtiveram uma baixa cristalinidade, independente da temperatura, como pode ser visto na Figura 23. Com exceção dos AlTi-800 que apresentou-se mais cristalino, com difrações referentes principalmente a γ -alumina ($2\theta = 20^\circ, 32^\circ, 37^\circ, 46^\circ$).⁶⁵ Não foi observado nos catalisadores dopado com titânio difrações referentes às formas cristalinas do TiO₂ ($2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 55^\circ, 64^\circ$) por os óxidos provavelmente estarem em fases amorfas que não sejam detectadas na análise de difração de raios-x.^{55, 56} Apesar da baixa cristalinidade dos materiais AlZr-500 e AlZrTi-800, foi possível identificar difrações referentes a fase cristalina do ZrO₂, em $2\theta = 30^\circ$ e 35° ⁶⁶ sendo que, os catalisadores calcinados a 800 °C apresentaram picos mais intensos (Figura 23). Assim, pode-se observar que os materiais calcinados a 800 °C apresentaram maior cristalinidade, no entanto resultou em área superficial menor ao comparar com o catalisador a 500 °C.

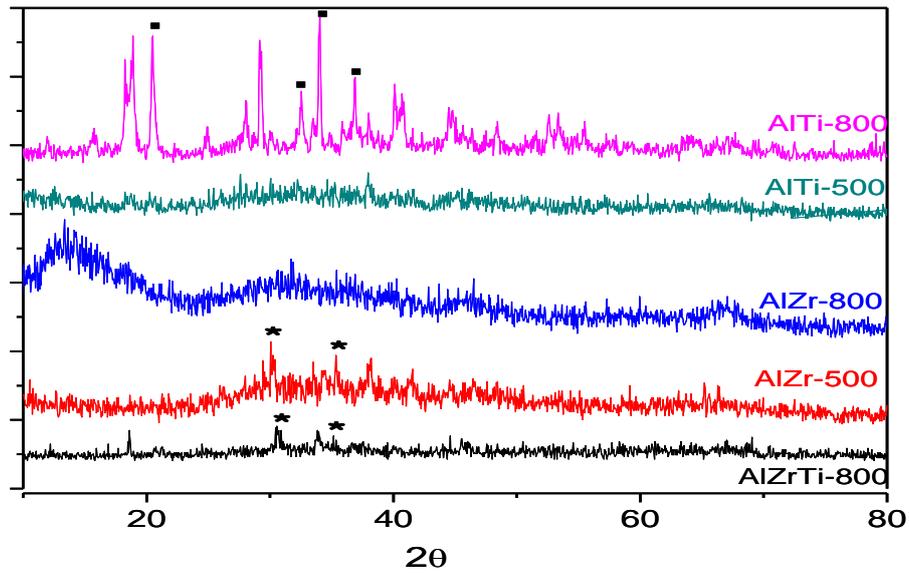


Figura 23: Difratogramas de raios X dos catalisadores produzidos a 800 e 500 °C (* difração referente a ZrO₂ e difração referente a γ-alumina)

4.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Na Figura 24 são mostrados os espectros de FTIR dos catalisadores calcinados a 800 °C.

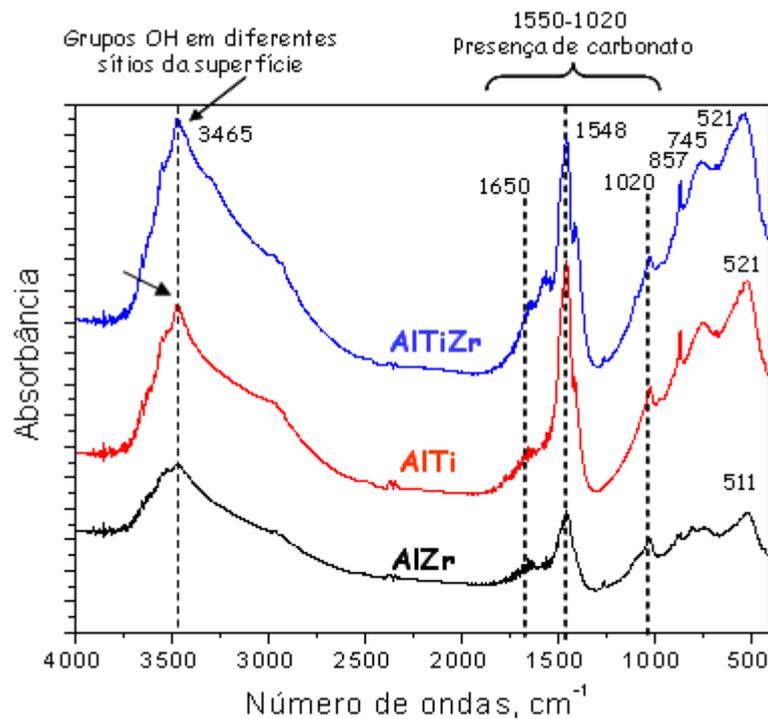


Figura 24: Espectros de FTIR dos catalisadores AlZr-800, AITi-800 e AlZrTi-800

Observa-se para todos os materiais uma banda larga na região de 3600 a 3400 cm^{-1} . O aparecimento de bandas nessa região pode ser atribuído a presença de grupos OH em diferentes sítios da superfície. As bandas entre 1550 e 1020 cm^{-1} é um indicativo da presença de carbonato. Esperava-se que a essa temperatura de calcinação houvesse a degradação total do carbonato, já que um estudo por termogravimetria (TG) revelou que a perda de massa referente aos possíveis diferentes tipos de carbonatos presente no material ($\text{Ti}(\text{CO}_3)_2$ e $\text{Al}(\text{CO}_3)_2$) ocorriam em temperaturas entre 200 °C e 360 °C.

A presença de bandas na região de número de ondas baixo, entre 750 e 550 cm^{-1} , é atribuída à ligação Zr-O e Ti-O, e podem ser observadas em todos os materiais.

4.5 Reação de hidrólise do triacilglicerídeo

O estudo da reação de hidrólise de triacilglicerídeos teve início com uma reação sem catalisador realizada a 200 °C, 800 rpm de rotação, pressão variando de 170 a 194 psi e 4 h de reação seguida da titulação do produto. O resultado obtido foi usado como padrão inicial, o branco da reação, para comparar com o resultado dos testes da atividade catalítica dos catalisadores de zircônio e titânio. Os resultados do índice de acidez sem catalisador obtido foi de 29,01 $\text{mg}_{(\text{KOH})}/\text{g}_{(\text{amostra})}$, mostrando que a hidrólise ocorre sem a presença de catalisador, no entanto, apresenta um rendimento muito baixo. Em seguida foi realizada uma reação de saponificação seguida de acidificação para formar ácido graxo puro e usar o resultado do índice de acidez como padrão do ponto final da reação, isto é, a quantidade desejada para transformar a matéria-prima no produto 100 % desejado. Nesse o resultado foi de 194 $\text{mg}_{(\text{KOH})}/\text{g}_{(\text{amostra})}$, que foi considerado como índice de acidez padrão para o ácido graxo puro.^{25, 32, 35}

Então, após definir os valores máximo e mínimo dos padrões foi possível comparar os resultados obtidos e observar que os catalisadores testados, independente da porcentagem colocada, apresentaram atividade para a reação de hidrólise, como pode ser observado na Tabela 7 e na Tabela 8. Comparando as reações de 4 h com catalisador e os padrões iniciais já definidos, observa-se que houve um aumento considerável em mais de 3 vezes da quantidade de ácido graxo em relação ao padrão sem catalisador, e que na presença dos catalisadores de AlZr 1,0 % e AlTi 2,5 % chegou-se a rendimentos de 80 % e 82 %, respectivamente, o que é muito satisfatório.

No entanto, as análises realizadas anteriormente são referentes apenas às reações de 4 h. Como podem ser observadas na Tabela 7, as reações foram realizadas tanto variando a quantidade de catalisador (que foram três: 0,1 g, 0,25 g e 0,5 g, que são 1 %, 2,5 % e 5 % m/m catalisador/ óleo) quanto o tempo de reação (2 h, 4 h e 6 h), para verificar a quantidade que apresentasse o melhor resultado.

Como pode ser observada na Tabela 8, a reação que apresentou maior quantidade de ácido graxo foi a reação com 1 % m/m de alumina zircônio e um tempo de reação de 6 h.

Nessa reação foi obtido um rendimento de 89 % de ácido graxo. Na reação de hidrólise foram utilizados os catalisadores calcinados a 500 °C, pois como pode-se observar a característica dos catalisadores calcinados a 500 e a 800 °C no tópico 4.4, esses não possuem tanta diferença a não ser na área superficial que é de extrema importância para as reações com catalisadores heterogêneos. Sendo assim, as reações de hidrólise foram realizadas apenas com os catalisadores calcinados a 500 °C.

Tabela 7: Índice de acidez dos AGL,s de acordo com a AOCS Cd3d63 em $\text{mg}_{(\text{KOH})}/\text{g}_{(\text{amostra})}$ utilizando catalisadores calcinados a 500 °C.

Tempo de reação	1,0 % AITi	1,0 % AIZr	2,5 % AITi	2,5 % AIZr	5,0 % AITi	5,0 % AIZr
2 h	100,3	115,5	113,4	123,7	125,3	113,4
4 h	138,0	155,3	158,0	155,8	140,1	153,8
6h	149,2	171,5	154,9	131,5	126,1	164,2

Tabela 8: Índice de acidez em porcentagem em relação ao índice de acidez do ácido graxo produzido com IA = $194 \text{ mg}_{(\text{KOH})}/\text{g}_{(\text{amostra})}$ utilizando catalisadores calcinados a 500 °C.

Tempo de reação	1,0% AITi	1,0% AIZr	2,5% AITi	2,5% AIZr	5,0% AITi	5,0% AIZr
2 h	52 %	60 %	59 %	64 %	65 %	59 %
4 h	71 %	80 %	82 %	80 %	72 %	79 %
6h	77 %	89 %	80 %	68 %	65 %	85 %

A análise por CLAE comprova a transformação de boa parte do triacilglicerídeo em ácido graxo, como mostram as Figuras 25, 26 e 27. Essa transformação pode ser observada analisando os picos de triacilglicerídeo que aparecem na região com tempo de retenção entre 12,5 e 20 min e que, praticamente, desaparecem após as reações e surgem os picos bem acentuados na região entre 2,5 e 5,8 min, aproximadamente, referente aos ácidos graxos livres e monoacilglicerídeos. Além destes picos, notam-se os picos entre os tempos de retenção de 7,6 e 12,5 min.⁶⁷ Esses podem ser picos referentes aos diacilglicerídeos dos óleos que não foram transformados em ácidos graxos.^{8, 10, 14, 19, 23, 32}

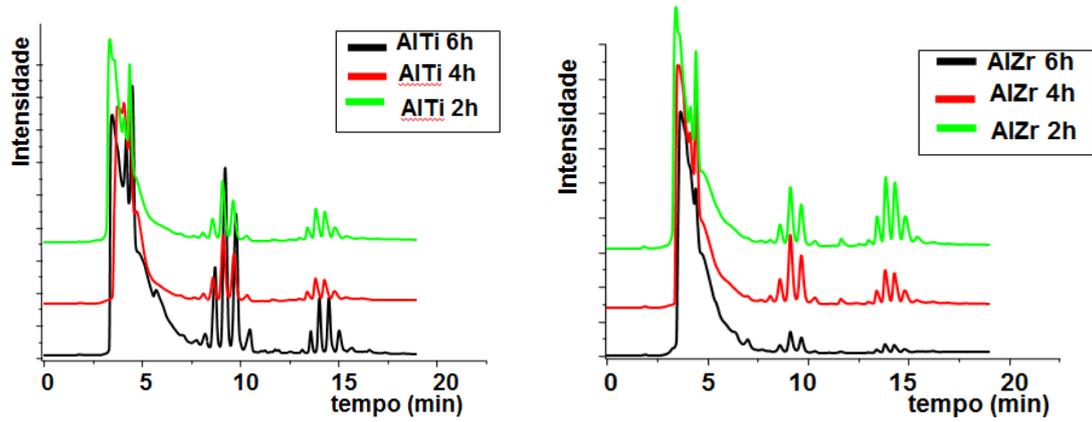


Figura 25: Cromatograma das reações com 5,0 % de catalisador de alumina zircônio $(ZrO_2)_x(Al_2O_3)_y$ e alumina titânio $(TiO_2)_x(Al_2O_3)_y$.

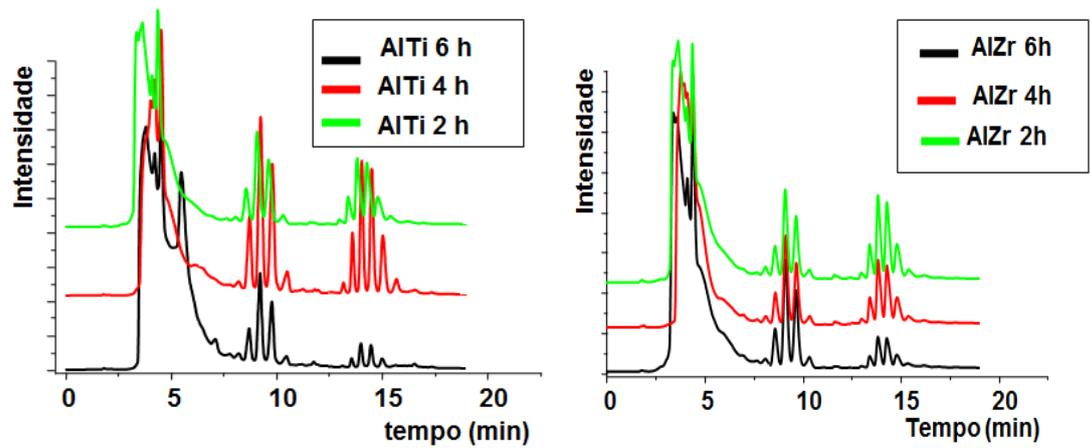


Figura 26: Cromatogramas das reações com 2,5 % de catalisador de alumina zircônio $(ZrO_2)_x(Al_2O_3)_y$ e alumina titânio $(TiO_2)_x(Al_2O_3)_y$.

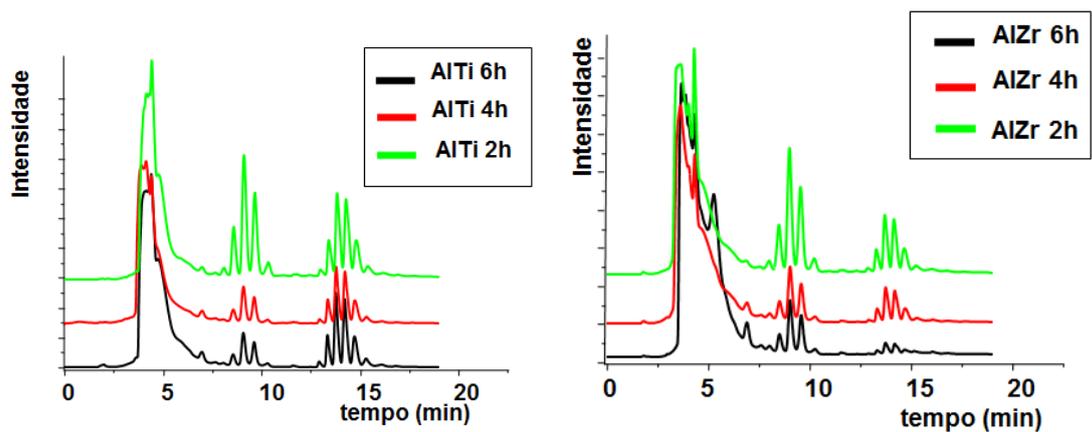


Figura 27: Cromatograma das reações com 1,0 % de catalisador de alumina zircônio $(ZrO_2)_x(Al_2O_3)_y$ e alumina titânio $(TiO_2)_x(Al_2O_3)_y$.

Comparando os cromatogramas observa-se que, como mostrado no índice de acidez, as reações de AlZr 1 % com 6 h de reação, o AlTi 2,5 % com 6 h de reação e o AlZr 5,0 % com 6 h de reação, apresentaram os melhores resultados, alcançando um rendimento acima de 80 %. Este resultado pode ser visto nos cromatogramas, pois, observa-se que os picos de triacilglicerídeos praticamente desaparecem. Isto mostra que a reação ocorreu de forma satisfatória. No entanto, os cromatogramas de AlZr 1 % e AlZr 5 % chamam a atenção. Segundo a literatura, as porcentagens de catalisadores utilizados para as reações variam de 1 % até 5 % e em alguns casos até 10 %, que não é de interesse para as indústrias, a não ser que seja um catalisador capaz de ser recuperado e preferencialmente reciclado. Analisando os dois cromatogramas observa-se que os dois apresentam resultados semelhantes, apesar de a quantidade de catalisador de uma das reações ser cinco vezes maior. Isso mostra que a reação com zircônio pode ser realizada com uma pequena quantidade de catalisador, que é um resultado interessante para as indústrias. Além disso, durante as reações a medida que aumenta a quantidade de catalisador na reação com alumina zircônio observava aumento de emulsão durante a reação.

Então, foram realizados estudos utilizando o catalisador que apresentou o melhor resultado para deslocar o equilíbrio da reação com o intuito de aumentar o rendimento. Para isso, a reação foi realizada em duas etapas, conforme sugerido na literatura.^{5, 8, 20, 22, 23} Os tempos são os descritos na Tabela 1. Neste processo a proporção molar de óleo e água foi mantida em 1:50, a temperatura da reação foi de 200 °C e a porcentagem que apresentou melhor resultado foi a de 1 % m/m de alumina zircônio. A reação de hidrólise que apresentou o melhor resultado foi a reação de 4 h seguida de mais 4 h. Esse apresentou um rendimento de 98 %, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9: Índice de acidez de acordo com a norma AOCS Cd3d63 em porcentagem m/m em relação ao IA do ácido graxo = $194 \text{ mg}_{(\text{KOH})}/\text{g}_{(\text{amostra})}$ utilizando catalisadores de AlZr calcinados a 500 °C.

Tempo de reação	IA (%)
2 h → 2 h	87
4 h → 2 h	88
4 h → 4 h	98

Ao retirar a glicerina e a água da primeira reação, como explicado no tópico 3.7, e adicionar mais água destilada, houve um deslocamento no equilíbrio da reação para o aumento do produto desejado. Esse resultado foi comprovado pela análise de cromatografia líquida mostrada na Figura 27. Observa-se que os picos de triacilglicerídeo (tempo de 12,5 e 20 min) e de diacilglicerídeo (tempo de 7,6 e 12,5) praticamente desapareceram, sobrando apenas os picos referentes aos ácidos graxos (2,5 e 5,8 min), mostrando que a reação em duas etapas desloca o equilíbrio para a formação do produto e que o catalisador ainda tem atividade durante o processo.

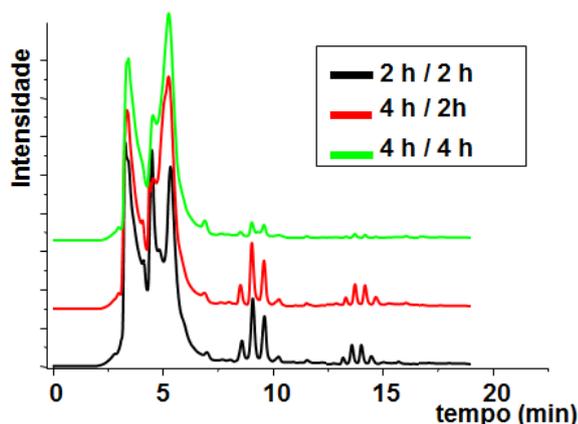


Figura 28: Gráfico de HPLC das reações em etapas com 1 % de alumina zircônio $(ZrO_2)_x(Al_2O_3)$.

E por fim foi realizada a reação de reciclo do catalisador de alumina zircônio $(ZrO_2)_x(Al_2O_3)$ calcinado a 500 °C. Como esse catalisador mostrou eficiência na reação em duas etapas esperava-se que apresentasse um bom rendimento no reciclo. No entanto, não apresentou um resultado muito satisfatório. A primeira reação de 2 h apresentou um índice de acidez de 109 mg $(KOH)/g_{(amostra)}$, aproximadamente 53 % de rendimento, já a segunda reação o índice de acidez foi para 43 mg $(KOH)/g_{(amostra)}$, (22 % de rendimento) e a terceira reação o índice de acidez foi para 5,3 mg $(KOH)/g_{(amostra)}$, (3,0 % de rendimento). Como pode observar houve uma brusca redução no rendimento. Os resultados podem ser comparados ao analisar os gráficos de CLAE na Figura 28. Este resultado pode ter sido causado por vários fatores: perda de atividade do catalisador por envenenamento dos sítios com impurezas, ou perda de catalisador durante a reação por lixiviação. Para avaliar essa hipótese, foram realizados dois estudos qualitativos por ICP. O primeiro foi apenas uma comparação do catalisador antes e após a reação de hidrólise e o segundo foi a análise do produto orgânico, AGL's, para detectar a presença de zircônio. O resultado para o catalisador antes da reação foi de 119 ppm de zircônio, sendo que após a utilização foi detectado um valor de 124 ppm. Esse resultado mostra que não houve uma mudança na composição do catalisador após a utilização na reação de hidrólise, pois como pode ser observada, não houve perda de metal na composição do catalisador ao compararmos antes e após a reação. Na segunda análise foi detectado a presença de 1,71 ppm de zircônio no AGL, o que está próximo ao erro do equipamento. Com esse resultado pode-se afirmar que é mais provável que tenha ocorrido um envenenamento do catalisador do que lixiviação.

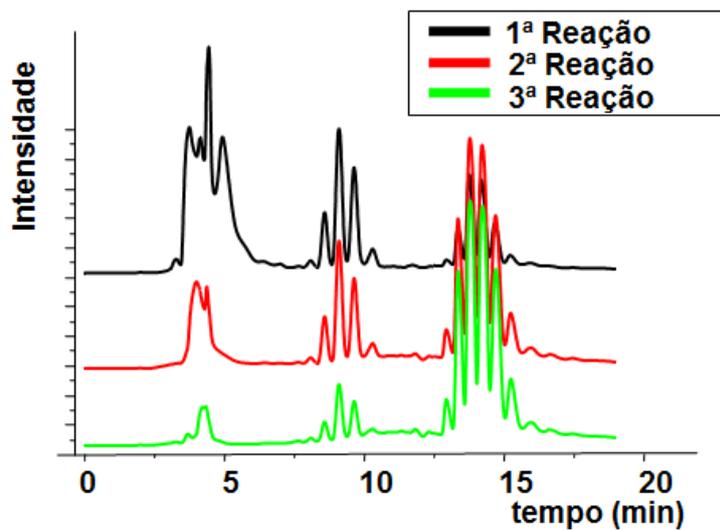


Figura 29: Cromatograma das reações de reciclo com 1 % de alumina zircônio $(\text{ZrO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)$ durante 2 h.

5. Conclusão

Como observado nesse trabalho os combustíveis produzidos pela rota de craqueamento térmico e pelo processo de esterificação seguida de transesterificação apresentaram resultados satisfatórios como fontes alternativas de energia capazes de suprir parcial ou totalmente a demanda de biocombustíveis no Brasil. No caso dos bio-óleos, apesar de apresentarem resultados satisfatórios para a maioria das análises, os de maracujá, goiaba e andiroba apresentaram um valor muito elevado para o resíduo de carbono. A norma permite um valor de 0,25% e os bio-óleos apresentaram os valores de 0,6%, 0,7% e 0,7%, respectivamente. Esses valores apresentados são mais que o dobro permitido pela norma o que dificulta na utilização desses como energia limpa devido à grande quantidade de fuligem que será liberado durante a queima. O resultado do resíduo de carbono para os bio-óleos de maracujá e goiaba se deve a grande quantidade de linoleico, aproximadamente 70 % da composição, que pode ter acarretado na formação de cadeias carbônicas maiores ou até polímeros durante o craqueamento secundário, o que acarretou no aumento do resíduo de carbono. Esse resultado mostra que os óleos de maracujá e goiaba não são matérias primas apropriado para produção de bio-óleo. No entanto, elas podem ser utilizadas em outros processos como a de polimerização, pois ao realizar a análise de oxidação dos óleos brutos, Rancimat, ao término da análise os óleos ficaram com uma consistência de goma semelhante a um polímero. E outra utilidade para esses óleos é o uso como suplemento alimentar devido a grande quantidade de insaturações em ambos os óleos. No caso da goiaba, maracujá e castanhola, foi observada a presença de antioxidante na sua composição. Segundo a literatura, o óleo de goiaba e castanhola apresenta uma grande quantidade de antioxidantes. A presença de antioxidante pode ser comprovado pela comparação da análise de RANCIMAT do óleo com o biodiesel além de observar o deslocamento químicos de 5,27 ppm no espectro de RMN. Essa quantidade de antioxidante pode ser claramente observada ao analisar o tempo de oxidação do óleo, que foi de aproximadamente 4 h, para o óleo de goiaba, e compararmos com o biodiesel, que caiu para 0,14 h, mostrando que o antioxidante estava presente no óleo até a realização da reação de transesterificação, que retira quase todo antioxidante durante a reação. Isso pode ser observado também ao comparar o resultado de RANCIMAT dos outros óleos com os respectivos biodieseis, como a castanhola e maracujá que são respectivamente: óleo, 10,4 e 1,25 h, e biodiesel, 2,10 e 0,20 h.

Analisando os biodieseis, monoalquilester, todas apresentaram resultados satisfatórios, com exceção do biodiesel de andiroba e da castanhola que apresentaram o resíduo de carbono acima da especificada pela norma. A castanhola apresentou um valor de 0,41 % e a andiroba 0,85 %. O resultado da andiroba ficou alta devido a sua composição. A andiroba possui em sua composição 25 % de palmítico (C:16), 11 % de esteárico (C18:0) e 58 % de oleico (C18:1). A quantidade de carbonos insaturados de cadeia acima de 16 carbonos é muito alta, o que acarreta no aumento do resíduo. As demais análises ficaram todas dentro das especificações. Esses resultados mostram que os biodieseis podem ser utilizados como fontes alternativas capazes de suprir parcial ou totalmente a demanda de biodiesel no Brasil.

No caso dos catalisadores de alumina zircônio e titânio foram calcinados a 500 °C e 800 °C. A partir das análises realizadas foi observado que os catalisadores calcinados a essa temperatura não apresentaram mudanças significativas quanto a sua cristalinidade e acidez, a não ser a área superficial do catalisador calcinado a 800 °C que ficaram menores que os calcinados a 500 °C. A diminuição da área superficial não é interessante para as reações catalíticas heterogêneas. Devido a isso, as reações de hidrólise foram todas realizadas com os catalisadores calcinados a 500 °C.

Os catalisadores de alumina zircônio e titânio mostraram ser eficientes para as reações de hidrólise. Após as duas horas todas as reações apresentaram mais de 60 % de produto formado, seja usando 1 %, 2,5 % ou 5,0 %. Dentre as reações realizadas o que apresentou melhor resultado foi o AlZr 1 % com 6 h de reação, que apresentou um rendimento de 89 % na formação de AGL's e o AlZr 5 % com 6 h que apresentou um resultado de 85 % de AGL's formado. Devido a isso, observou-se que a quantidade de catalisador não influenciava tanto na formação de AGL's, levando a concluir que para produzir o produto desejado não precisa de grandes quantidades de catalisador. Além disso, os ácidos graxos produzidos a partir da AlZr calcinado a 500 °C apresentou um rendimento melhor em relação ao AlTi levando nos para a reação por etapas utilizando apenas o AlZr, pois o intuito inicial era testar o catalisador mais eficiente para realizar as próximas etapas. Nessa reação obteve um aumento na quantidade de ácidos graxos para 98 % mostrando que ao retirar a glicerina/emulsão e adicionar água à reação foi observado aumento do rendimento. No entanto, para as reações de reciclo os resultados não foram satisfatórios, provavelmente indicando uma lixiviação do catalisador ou um envenenamento do mesmo por impurezas durante a reação.

Dentre os óleos o único que não apresentou uma porcentagem satisfatória foi o óleo de goiaba que apresentou apenas 9 % de óleo

6. Referência bibliográfica

-
- ¹Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento(MAPA), *Projeções do Agronegócio Brasil 2012/13 a 2022/23*; Brasília, Junho **2013**. ;
- ²Mattei, L. F.; *Programa Nacional para Produção e uso do Biodiesel no Brasil (PNPB)*; Florianópolis (SC) Brasil, **(2008)**
- ³Shah, S. N.; Iha, O. K.; Alves, F. C. S. C.; Sharma, B. K.; Erhan, S. Z.; Suarez, P. A. Z.; *Bioenerg. Res.*; **2013**, 6, 841.
- ⁴Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), *Agronegócio Brasileiro em números*; Ranking **2010**.
- ⁵Schmidt, M. A.; *Gorduras Inteligentes, Como as gorduras e os óleos afetam as inteligências mental, física e emocional*; Ed. Roca LTDA; **(2000)** 1ª edição.
- ⁶Souza, A. K.; *Braz. J. Food Technol.*; **(2009)**; 12, 257.
- ⁷Souza, A. K.; Narain, N.; *Braz. J. Food Technol.*; **2009**, 12, 257.
- ⁸Suarez, P. A. Z.; *Energia para o Mercosul: edição 2004 do Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia*, UNECO, RECYT, **2005**.
- ⁹Sebo bovino no pódio do biodiesel;
<<http://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/sebo/sebo-bovino-podio-biodiesel-220512.htm>>, acessado em 20/08/2014
- ¹⁰Iha, O. K.; Alves, F. C. S. C.; Suarez, P. A. Z.; Silva, C. R. P.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; *Ind. Crops and Prod.*; **2014**, 52, 95.
- ¹¹Trzeciak, M. B.; Neves, M. B.; Vinholes, P. S.; Villela, F. A.; *Utilização de Sementes de Espécies Oleaginosas Para Produção de Biodiesel*, ABRATES, **(2008)**, 18, 030.
- ¹²Minas quer incentivar uso de macaúba em combustível de aviação;
<<http://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/macauba/mg-incentivar-macauba-combustivel-aviacao-270514.htm>>; Acessado em 22/05/2014.
- ¹³Filho, J. A. A.; Colombo, C. A.; Berton, L. H. C.; *Pesquisa e Tecnologia*; **2012**, 9, 2.
- ¹⁴Iha, O. K.; Alves, F. C. S. C.; Suarez, P. A. Z.; Oliveira, M. B. F.; Meneghetti, S. M. P.; Santos, B. P. T.; Soletti, J. I.; *Ind. Crops and Products*, **2014**, 62, 318.
- ¹⁵Teixeira, H. L.; COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DA CASTANHA DO FRUTO DA CASTANHOLA (*Terminalia Catappa* Linn); **2010**, 60 folhas, Dissertação, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Programa de Pós-Graduação Em Engenharia de Alimentos; Itapetinga, Bahia, 2010.
- ¹⁶Ramalho, H. F.; Suarez, P. A. Z.; *Revista Virtual de Química*; **2013**, 5 (1), 2-15.
- ¹⁷O que é biodiesel; <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>>; Acessado em 29/09/2014.
- ¹⁸Moretto, E.; Feit, R.; *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*, Varela Editora e Livraria LTDA, **(1998)**, São Paulo.
- ¹⁹ Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. P.; *Química Nova*; **2007**, 30, 2068.
- ²⁰ Rodrigues, J. A. R.; *Quim. Nova*; **2011**, 7, 1242.
- ²¹ Goldemberg, J.; *Quim. Nova*; **2009**, 32, 582.
- ²²Lapis, A. A. M.; de Oliveira, L. F.; Neto, B. A. D.; Dupont, J. ; *Ionic Liquid Supported Acid/Base-Catalyzed Production of Biodiesel*, *ChemSusChem*; **2008**, 1, 759.
- ²³Alves, M. B.; Medeiros, F. C. M.; Suarez, P. A. Z.; *Cadmium compounds as Catalysts for Biodiesel Production*, *Ind. Eng. Chem. Res.*; **2010**, 49, 7176.

-
- ²⁴Balat, M.; Balat, H.; *Enrg.Conver.Manag.*; **2008**, 49, 2727.
- ²⁵ Chang, C. C.; Wan, S. W.; *Ind. Eng. Chem.*; **1947**, 39, 1543.
- ²⁶ Moser, B. R.; *In Vitro Cell. Dev. Biol.-Plant*; **2009**, 45, 229.
- ²⁷ Chavanne, G.; *BE 422,877* **1937** (CA 1938, 32, 4313).
- ²⁸ Lotero, E.; Liu, Y.; Lopezm D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Godwin Jr., J. G.; Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 5353.
- ²⁹ Santos, A. L. F.; Martins, D. U.; Iha, O. K.; Ribeiro, R. A. M.; Quirino, R. L.; Suarez, P. A. Z.; *Bioresource Technology*, **2010**, 101, 6157.
- ³⁰ Moretto, E.; Fett, R.; Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos; São Paulo, Varela, **1998**.
- ³¹ Oliveira, J. S.; Leite, P. M.; Souza, L. B.; Mello, V. M.; Silva, E. C.; Rubim, J. C.; Meneguetti, S. M. P.; Suarez, P. A. Z.; *Biomass and Bioenergy*, **2008**, 1-5.
- ³² Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B.; Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los, **2009**, 32, 768.
- ³³ Zhang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M.; *Bioresour. Technol.*; **(2003)**, 90, 229.
- ³⁴ Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H.; *J. Am. Oil.Chem. Soc.*, **1986**, 63, 1375.
- ³⁵ Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Worf, C. R.; *Quim. Nova*, **2007**, 3, 667.
- ³⁶ Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1984**, 61, 1638.
- ³⁷ Mack, F.; Hanna, M. A.; *Bioresour. Technol.*; **1990**, 70, 1.
- ³⁸ Zhang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M.; *Bioresour. Technol.*; **2003**, 90, 229.
- ³⁹ Ngaosuwan, K.; Mo, X.; Goodwin Jr., J. G.; Praserthdam, P.; *Top. Catal.*; **(2010)**, 53: 783 – 794.
- ⁴⁰ Ramadhas, A. S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C.; *Fuel*; **2005**, 84, 335.
- ⁴¹ Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*, 1st ed., Oxford University Press, 2000.
- ⁴² Ting, W. J.; Tung, K. Y.; Giridhar, R.; Wu, W. T.; *J. Mol. Cat. B: Enzym.*; **2006**, 42, 32.
- ⁴³ Ngaosuwan, K.; Mo, X.; Goodwin Jr., J. G.; Praserthdam, P.; *Top. Catal.*; **(2010)**, 53: 783 - 794
- ⁴⁴ Satyanthi, J. K.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P.; *Appl. Cat. A: General*; **2011**, 391, 427.
- ⁴⁵ Nouredini, H.; Gao, X.; Joshi, S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; **2003**, 80, 1077.
- ⁴⁶ Ting, W. J.; Tung, K. Y.; Giridhar, R.; Wu, W. T.; *J. Mol. Cat. B: Enzymatic*; **2006**, 42, 32.
- ⁴⁷ Satyarthi, J. K.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P.; Hydrolysis of vegetable oil and fats to fatty acids over solid acid catalysts; *Applied Catalysis A: General*; **2011**, 391, 427.
- ⁴⁸ Satyarthi, J. K.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P.; *App. Cat. A: General*; **2011**, 391, 427.
- ⁴⁹ Shu, Q.; Yang, B.; Yuan, H.; Qimg, S.; Zhu, G.; *Cat. Commun.*; **2007**, 8, 2159.
- ⁵⁰ Sunita, G.; Devassy, B. M.; Vinu, A.; Sawant, D. P.; Balasubramanian, V. V.; Halligudi, S. B.; *Cat. Commun.*; **2008**, 9, 696.

- ⁵¹ Cataluña, R.; Baibich, I. M.; Dallago, R. M.; Picinini, C.; Martinez-Arias, A.; Soria, J.; *Quim. Nova*; **2001**, 24, 55.
- ⁵² Uzun, B. B.; Pütün, A. E.; Pütün, E.; *Bioresour. Technol.*; **(2006)**, 97, 569.
- ⁵³ Singh, S.P.; Singh, D.; *Renewable and Sustainable Energy reviews* **14**; **(2010)**, 200.
- ⁵⁴ Abreu, F. R.; Alves, M. B.; Macedo, C. C. S.; Zara, L. F.; Suarez, P. A. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **227**; **(2005)**, 263.
- ⁵⁵ Quirino, R. L.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; **(2009)** 86, 167.
- ⁵⁶ Quirino, R. L.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, **(2006)**.
- ⁵⁷ Nawar, W. W.; *J. Agric. Food Chem.*; **(1969)**, 17, 18.
- ⁵⁸ Gusmão, J.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; Fretty, R.; *Catalysis Today*, **(1989)**, 5, 533.
- ⁵⁹ Lima, D. G.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, E. C. V.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **(2004)**, 71, 987.
- ⁶⁰ Landis, P. S.; Craver, R. H.; Barton, D. E.; *J. Agric. Food Chem.*; **(1992)**, 40, 456.)
- ⁶¹ O que são os biocombustíveis,
<<http://www.anp.gov.br/?pg=60467&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebus t=1407345316130>>, acessado em 20/08/2014.
- ⁶² Patil, T. A.; Butala, D. N.; Raghunathan, T. S.; Shankar, H. S.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **1988**, 27, 727.
- ⁶³ Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7 ed, **(2005)**, John Wiley and Sons Ind.
- ⁶⁴ Iha, O. K.; *Dissertação de mestrado*, *Produção e análises de Bio-óleo e Biodiesel utilizando oleaginosas que possam contribuir com o aumento da matriz energética renovável Brasileira*; Universidade de Brasília, Brasil, **(2010)**
- ⁶⁵ Xie, W.; Peng, H.; Chen, L. *Appl. Catalysis A: Genera.l*; **2006**, 300, 67.
- ⁶⁶ Ktiyanan, A.; Sakulkaemareuhai, S.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S.; *Composites Sci. Tech.*; **2006**, 66, 1259
- ⁶⁷ Holcapek, M.; Jandera, P.; Fisher, J.; Prokes, B.; *J. Chromatography A*; **1999**, 858, 13.