



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação
Laboratório de Materiais e Combustíveis



PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE MACAÚBA USANDO
COMO CATALISADOR ÓXIDO MISTO DE ALUMÍNIO E ESTANHO

Francisco Cleudio Aguiar Lima
Orientador: Prof. Fábio Moreira da Silva
Coorientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação
Laboratório de Materiais e Combustíveis



PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE MACAÚBA USANDO COMO CATALISADOR ÓXIDO MISTO DE ALUMÍNIO E ESTANHO

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Francisco Cleudio Aguiar Lima
Licenciado em Química
Orientador: Prof. Fábio Moreira da Silva
Coorientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília – Distrito Federal
2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Francisco Cleudio Aguiar Lima**, matrícula nº **15/0102534**, intitulada ***“Produção de biodiesel a partir de óleo de macaúba usando como catalisador óxido misto de alumínio e estanho”***, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 26 de maio de 2018.

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Joaquín Linares León
Membro Titular (IQ/UnB)

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

Prof. Dr. Gesley Alex Veloso Martins
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 26 de maio de 2018.

Podemos acreditar que tudo que a vida nos oferecerá no futuro é repetir o que fizemos ontem e hoje. Mas, se prestarmos atenção, vamos nos dar conta de que nenhum dia é igual a outro. Cada manhã traz uma benção escondida; uma benção que só serve para esse dia e que não se pode guardar nem desaproveitar.

Se não usamos este milagre hoje, ele vai se perder. Este milagre está nos detalhes do cotidiano; é preciso viver cada minuto porque ali encontramos a saída de nossas confusões, a alegria de nossos bons momentos, a pista correta para a decisão que tomaremos.

Nunca podemos deixar que cada dia pareça igual ao anterior porque todos os dias são diferentes, porque estamos em constante processo de mudança.

PAULO COELHO

AGRADECIMENTOS

Meu maior agradecimento é para os amigos, por me suportar, me incentivar, me ajudar a lidar com as adversidades e superar os obstáculos durante esta caminhada, amigos do passado que se fizeram presentes, amigos do LMC que chegaram como um presente, amigos de São Paulo e Balneário Camboriú que são para sempre, tatuados na carne e no coração.

Não cito nomes, quem é importante, sabe que é importante.

A minha família, muitas mães, muitos pais, muitos irmãos... Todos coluna de sustentação para esta realização.

Ao Professor Fábio Moreira, que me acolheu como orientando e me fez se sentir um filho, me concedeu oportunidade e apoio, desde o início, exemplo de professor, de orientador, de ser humano. Não há palavras para demonstrar o quanto sou grato.

Ao Professor Paulo Suarez que me acolheu no laboratório e me concedeu conhecimentos, momentos de descontração e amizade!

Aos alunos de Iniciação Científica, Tiago, Lucas, André e Matheus, que dedicaram muitos meses a pesquisa... Obrigado a estes parceiros.

Aos Professores, José, Marcelo e Gesley por aceitarem participar das bancas de examinação, muito obrigado!

RESUMO

O Brasil possui uma vasta diversidade ambiental e por sua vez, um amplo potencial energético na variedade de sementes e frutos oleaginosos que podem ser cultivados no seu solo. A busca por combustíveis limpos tem fortalecido a tendência de se estudar os óleos e gorduras, constituídos essencialmente por ácidos graxos, com alto poder energético e passíveis de conversão em biodiesel. Atualmente, o principal processo industrial para a obtenção desse combustível é a transesterificação metílica de óleos ou gorduras, entretanto, as matérias-primas oleaginosas para esta reação necessitam ser isentas de água, ácidos graxos livres e outras impurezas. No sentido de redução de custos e otimização de processos na produção de biodiesel este trabalho oferece como nova alternativa de matéria-prima o óleo da polpa da macaúba (filtrado e não refinado) e como catalisador heterogêneo o óxido misto de alumínio e estanho $(Al_2O_3)_4(SnO)$, na presença de álcool metílico. Este catalisador mostrou-se eficiente na produção do biodiesel em bancada via transesterificação e/ou esterificação de vários tipos de óleos vegetais. Dessa forma, a alumina dopada com estanho foi sintetizada e preparada para uso catalítico em bancada e produção do biodiesel do óleo macaúba em diferentes condições, apresentando resultados satisfatórios principalmente na reação que ocorreu durante 3 horas, com temperatura de 180° C e relação molar metanol/óleo de macaúba de 6:1, onde foi atingido as melhores conversões e conseqüentemente o rendimento mais alto.

Palavras-chave: biodiesel, esterificação, transesterificação, catálise heterogênea, óleo de polpa de macaúba.

ABSTRACT

Brazil has a wide environmental diversity and, in turn, a broad energy potential in the variety of seeds and oleaginous fruits that can be cultivated in its soil. The search for clean fuels has strengthened the tendency to study oils and fats, consisting essentially of fatty acids, with high energy power and convertible into biodiesel. Currently the main industrial process for obtaining this fuel is the methyl transesterification of oils or fats, however, the oleaginous raw materials for this reaction need to be free of water, free fatty acids and other impurities. In the sense of cost reduction and optimization of processes in biodiesel production, this work offers as a new raw material alternative the pulp oil of macaúba (filtered and unrefined) and as a heterogeneous catalyst the mixed oxide of aluminum and tin (Al_2O_3)₄ (SnO) in the presence of methyl alcohol. This catalytic converter proved to be efficient in the production of biodiesel by means of transesterification and / or esterification of several types of vegetable oils. In this way, the tin doped alumina was synthesized and prepared for the catalytic use in the workbench and biodiesel production of the macaúba oil in different conditions, presenting satisfactory results mainly in the reaction that occurred during 3 hours, with temperature of 180° C and molar ratio methanol / oil of macaúba of 6: 1, where the best conversions were achieved and consequently the highest yield.

Keywords: biodiesel, esterification, transesterification, heterogeneous catalysis, oil of macaúba pulp.

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS – American Oil Chemists' Society

ASTM – American Standard Testing Methods

ATD – Análise Térmica Diferencial

BET – Brunauer-Emmet-Teller

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

DOU – Diário Oficial da União

DRX – Difractometria de Raios X

DTG – Derivative Thermogravimetry

DTGS – Deuterated Triglicine Selenide

FT-IR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

ICP-OES – Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

INDEC Instituto Nacional de Estadística y Censos de la República Argentina

ISO – International Organization for Standardization

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MME – Ministério de Minas e Energia

NBR – Norma Brasileira

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RPA – Reator Perfeitamente Agitado

TGA – Thermogravimetric Analysis

TPD – Temperature Programmed Desorption

FIGURAS

Figura 1 – Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel -----	20
Figura 2 – Uso da soja produzida no Brasil -----	20
Figura 3 – Gráfico de consumo de biodiesel -----	21
Figura 4 – Gráfico de capacidade instalada x produção de biodiesel -----	22
Figura 5 – Partes do fruto da macaúba -----	23
Figura 6 – Fluxograma das etapas de obtenção dos óleos da polpa e da amêndoa do fruto da macaúba -----	25
Figura 7 – Reação de transesterificação -----	27
Figura 8 - Etapas da reação de transesterificação -----	28
Figura 9 – Mecanismos da reação de transesterificação -----	29
Figura 10 – Reação de esterificação de ácidos graxos -----	30
Figura 11 – Mecanismo da reação de esterificação -----	31
Figura 12 – Efeito do catalisador em uma reação química -----	33
Figura 13 – Conversões da reação de esterificação de ácidos graxos a 160 °C para quatro cargas de óleo de soja -----	39
Figura 14 – Rendimento em biodiesel obtido pela esterificação de ácidos graxos com metanol na presença de alumina, óxido de estanho e alumina dopada com estanho em diferentes tempos de reação -----	40
Figura 15 – Preparação do precursor catalítico -----	45
Figura 16 – Moinho de bolas, constituído por jarro de cerâmica de 2,5 L, esferas e rolete (esteira) -----	46
Figura 17 – Peneirador utilizado na separação dos sólidos da moagem -----	46
Figura 18 – Forno tubular utilizado para calcinar os sólidos finos do precursor catalítico -----	47
Figura 19 – Placas de petri com a mistura (amido e catalisador) para o teste de absorção. (as massas descritas nas placas são de amido feitas em triplicata) ---	49
Figura 20 – (a) Extrusora para obtenção dos pellets do catalisador, (b) Extrusão	

da pasta do catalisador utilizando molde de 2 mm de diâmetro -----	50
Figura 21 – Preparação dos pellets dos óxidos mistos para serem utilizados no reator de leito fixo -----	50
Figura 22 – Classificação de isotermas de acordo com a IUPAC, onde B é o ponto de inflexão da isoterma -----	52
Figura 23 – Dispositivo empregado na determinação das resistências ao atrito, colisão, impacto e abrasão de materiais moldados -----	53
Figura 24 – Reator do tipo Paar série 4545-----	55
Figura 25 – Isoterma de adsorção de Nitrogênio do catalisador em pó -----	60
Figura 26 – Distribuição granulométrica dos sólidos do precursor de $(Al_2O_3)_4(SnO)$ após moagem em moinho de bolas de 2,5 L -----	62
Figura 27 – Infravermelho do catalisador com piridina -----	62
Figura 28 – Cromatograma da blenda – Óleo de macaúba e biodiesel-----	67
Figura 29 – Espectro de RMN ¹ de 60 MHz do óleo de macaúba (a) e biodiesel da amostra 9 (b).-----	68
Figura 30 – Espectro de RMN ¹ de 600 MHz do óleo de macaúba (a) e biodiesel da amostra 9 (b).-----	69
Figura 31 – Rendimentos em biodiesel em função do tempo de reação para cada temperatura e razão molar.-----	71
Figura 32 – Rendimentos em biodiesel em função da temperatura de reação para cada tempo de reação e razão molar metanol:óleo.-----	72
Figura 33 – Rendimentos em biodiesel em função da razão molar de reação para cada temperatura e tempo de reação.-----	73

TABELAS

Tabela 1. Percentual de matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região -----	16
Tabela 2. Composição química em ácidos graxos de diversos tipos de óleos vegetais -----	18
Tabela 3. Composição e teor de óleo do fruto da macaúba -----	24
Tabela 4. Comparação das características físico-químicas dos óleos de soja e macaúba -----	25
Tabela 5. Benefícios da palmeira macaúba -----	26
Tabela 6. Características para Biodiesel segundo as normas da ANP -----	32
Tabela 7. Proporções e condições dos sistemas reacionais realizados em cloreto de cobre II e pentóxido de vanádio -----	41
Tabela 8. Classificação dos tamanhos dos poros -----	51
Tabela 9. Condições reacionais da metanólise do óleo de polpa de macaúba na planta piloto -----	56
Tabela 10. Características do óleo de macaúba -----	59
Tabela 11. Resultado da Isoterma de adsorção de Nitrogênio do catalisador em pó -----	60
Tabela 12. Resultados dos testes de absorção de água pela pasta -----	63
Tabela 13. Resultado do teste de resistência mecânica -----	64
Tabela 14. Porosidade Bulk dos pellets -----	64
Tabela 15. Porosidade aparente para preenchimento do leito -----	65
Tabela 16. Resultados da Isoterma de adsorção de nitrogênio dos pellets do catalisador de óxido misto de alumínio e estanho $(Al_2O_3)_4(SnO)$ -----	66
Tabela 17. Características do biodiesel de macaúba -----	67
Tabela 18. Rendimento em biodiesel a partir das análises de RMN H^1 60 MHz -	70

EQUAÇÕES

Equação 1. Massa molar -----	19
Equação 2. Titulação ácido-base -----	43
Equação 3. Porosidade aparente -----	54
Equação 4. Rendimento -----	70

SUMÁRIO

1	Introdução e objetivos	12
1.1	Introdução	12
1.1.1	Objetivo geral	13
1.1.2	Objetivos específicos	13
2	Revisão bibliográfica	14
2.1	Combustíveis	14
2.1.1	Biodiesel como alternativa ao diesel	15
2.2	Propriedades físico-químicas	15
2.3	Oleaginosas do Brasil	19
2.4	Macaúba e óleo de macaúba	23
2.5	Principais rotas de síntese do biodiesel	26
2.5.1	Transesterificação	27
2.5.2	Esterificação	30
2.5.3	Processo conjugado	31
2.6	Catalisadores	32
2.6.1	Histórico	32
2.6.2	Catálise homogênea	34
2.6.3	Catálise heterogênea	35
3	Material e métodos	42
3.1	Reagentes	42
3.1.1	Reagentes para síntese do catalisador	42
3.1.2	Reagentes para síntese do biodiesel por catálise híbrida tradicional e Catálise heterogênea	42
3.1.3	Reagentes para índice de acidez	42
3.1.4	Reagentes para CLAE (Cromatografia Líquida de alta eficiência)	42
3.1.5	Reagentes para RMN (Ressonância Magnética Nuclear)	42
3.1.6	Reagentes para caracterização do catalisador	43
3.2	Óleo de macaúba	43
3.2.1	Caracterização físico-química do óleo de macaúba	43

3.2.1.1 Índice de acidez -----	43
1.2.1.2 Viscosidade e densidade -----	44
3.3 Síntese do catalisador -----	44
3.3.1 Preparação dos pellets do catalisador -----	47
3.3.1.1. Teste de absorção de água -----	48
3.3.1.2. Preparação da pasta de catalisador e extrusão dos pellets -----	49
3.3.1.3. Calcinação dos pellets -----	50
3.3.2 Caracterização do catalisador -----	51
3.3.2.1 Catalisador na forma de sólidos em pó -----	51
a. Isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio -----	51
b. Sítios Ácidos -----	52
b1 Termodessorção Programada de Amônia e Piridina -----	52
b2. Espectroscopia de Infravermelho (IV) -----	52
3.3.2.1 Catalisador na forma de sólidos em pellets -----	53
a. Avaliação da estrutura -----	53
b. Teste de atrito e abrasão -----	53
c. Porosidade “Bulk” -----	53
d. Porosidade Aparente do Leito -----	54
e. Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio -----	55
3.4 Síntese e caracterização do biodiesel -----	55
3.4.1 Reação de esterificação e transesterificação por catálise heterogênea -----	55
3.5 Quantificação do Biodiesel -----	57
3.5.1. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio -----	57
3.5.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) -----	58

3.5.3. Índice de Acidez (IA) -----	58
4 Resultados e discussão -----	59
4.1 Caracterização físico-química do óleo de macaúba -----	59
4.2 Caracterização do catalisador em pó -----	60
4.2.1 Isoterma de adsorção de Nitrogênio -----	60
4.2.2 Distribuição granulométrica do catalisador em pó -----	61
4.2.3 Termodesorção Programada de amônia e piridina -----	62
4.3 Preparação do catalisador em pellets -----	63
4.3.1 Teste de absorção de água -----	63
4.3.2 Avaliação da estrutura -----	63
4.3.3 Testes de abrasão e atrito -----	64
4.4 Caracterização do catalisador em pellets -----	64
4.4.1 Porosidade Bulk -----	64
4.4.2 Porosidade Aparente -----	65
4.4.3 Isoterma de adsorção/dessorção de Nitrogênio -----	66
4.5 Caracterização do biodiesel -----	66
4.5.1 Síntese do biodiesel de óleo de macaúba em bancada com catalisador homogêneo -----	66
4.5.2 Síntese do biodiesel de óleo de macaúba com catalisador heterogêneo -----	68
5 Conclusões -----	74
6 Perspectivas -----	75
7 Referências -----	76
8 Anexos -----	81

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

A maior parte de todo o combustível consumido no mundo é de origem fóssil: carvão mineral, petróleo e gás natural. Porém, essas substâncias, são de extrema importância no desenvolvimento dos países, já que se mostram responsáveis pela cobertura da demanda energética mundial, porém todas são extremamente poluentes e suas reservas são limitadas. Assim, existe uma preocupação crescente tanto com o aumento e a volatilidade dos preços, como quanto às consequências do seu uso sobre as mudanças climáticas do planeta provocadas pelos gases poluentes que são emitidos na sua combustão.

Uma alternativa para minimizar estes problemas é a utilização de biocombustíveis, como o álcool e o biodiesel, como alternativa aos combustíveis fósseis. Já que são produzidos com matérias-primas renováveis, e gera um ciclo fechado de carbono, de forma que CO₂ emitido pela combustão é consumido pelas plantas através da fotossíntese.

O Brasil, possui em seu solo fértil, diversas espécies com alto rendimento em óleo. Entre elas, está a macaúba (*Acrocomia aculeata*), também conhecida com bocaiuva, uma palmeira arborescente perene, frutífera, tipicamente brasileira e com ampla distribuição geográfica. Da macaúba são extraídos dois óleos, o óleo da polpa e o óleo da amêndoa. A composição química em ácidos graxos destes óleos se mostram uma atraente matéria-prima para a produção de biodiesel.

Dentro deste contexto, o desenvolvimento de novas oleaginosas como alternativas a soja, para a produção de biodiesel é de extrema importância para a diversificação cada vez maior da matriz energética do país e particularmente sob a ótica do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel no Brasil (PNPB).

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o catalisador de oxido misto de alumínio e estanho $(Al_2O_3)_4(SnO)$ na produção de biodiesel de óleo de macaúba, não refinado, utilizando álcool metílico.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram os seguintes:

- sintetizar o catalisador de óxido misto de alumínio e estanho na forma de pó;
- sintetizar o catalisador de óxido misto de alumínio e estanho na forma de pellets
- avaliar a influência do tempo de retenção dos reagentes no rendimento de biodiesel em reator de bancada;
- avaliar a influência da temperatura no rendimento de biodiesel em reator de bancada;
- avaliar a influência da razão metanol/óleo de macaúba no rendimento de biodiesel em reator de bancada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Combustíveis

Combustível é uma substância capaz de reagir com um comburente liberando energia na forma de calor, pelo processo de combustão. O primeiro exemplo conhecido de combustível foi a queima da madeira na pré-história, pelo *Homo erectus* cerca de dois milhões de anos atrás.¹ Sem dúvidas, a descoberta do fogo, foi um grande marco histórico para a evolução do conhecimento dos combustíveis, que inicialmente eram as plantas ou gorduras animais, posteriormente carvão vegetal e líquidos de origem vegetal ou animal, como o álcool e os óleos vegetais, somente a partir do século XIX com a intensificação da industrialização (pós revolução industrial) surgem os combustíveis minerais², considerados fósseis, são os derivados do petróleo como óleo diesel, o querosene e a gasolina (ou nafta).

Esse processo histórico é prova que o ser humano desde os primórdios vem tentando manipular as variadas formas de energia de forma a suprir sua necessidade, porém com o tempo a preocupação foi direcionada a sustentabilidade, gerando indagações relacionadas à eficiência energética e emissões de gases de efeito estufa. Com o passar dos anos, surgiram uma diversificada de biocombustíveis (sólidos, líquidos e gasosos) e pesquisadores se preocupam em substituir combustíveis de origem fóssil, como a gasolina ou o diesel por combustíveis menos poluentes e de preferência renováveis, sendo assim, muitos pesquisadores estudam novas matérias-primas, desenvolvendo processos de produção com viabilidade econômica e padrão de qualidade segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), responsável por regulamentar as atividades que integram as indústrias de petróleo, gás natural e de biocombustíveis no Brasil.

Segundo a ANP, os principais combustíveis líquidos automotivos utilizados no país são o óleo diesel (composto por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio), a gasolina (mistura de hidrocarbonetos líquidos, inflamáveis e voláteis) e os biocombustíveis que são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou

totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia, os biocombustíveis mais conhecidos e mais utilizados são o etanol (C₂H₆O) e o biodiesel.³

2.1.1 Biodiesel como alternativa ao diesel

Devido aos problemas, principalmente ambientais, apresentados pelos combustíveis fósseis (não renováveis), se faz necessário a busca por alternativas energéticas e a inclusão dessas alternativas na matriz energética a nível global.

O Diesel de petróleo e o Biodiesel possuem propriedades físico-químicas semelhantes, fazendo do biodiesel uma importante alternativa energética ao Diesel, pois é derivado de fontes renováveis, e pode ser produzido a partir de gorduras animais (sebo) e óleos extraídos de várias oleaginosas como soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona, pinhão-manso entre outras.⁴

Segundo a legislação brasileira, o biodiesel é um combustível constituído de mono-alkilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais designado B100, de acordo como Regulamento Técnico ANP nº 4/2004, conforme a Resolução ANP Nº 42, de 24.11.2004 - DOU 9.12.2004. Atualmente, está em vigor o Regulamento Técnico ANP nº 3/2014, conforme a Resolução ANP Nº 45, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014.⁵

O Brasil possui uma grande variedade de sementes e frutos oleaginosos que podem ser cultivados em diferentes regiões do país, sendo assim, há a possibilidade de utilizar vários tipos de óleos vegetais para a produção de biodiesel, desde que forneçam um produto final com características físico-químicas próximas ao do diesel. Isto despertou o interesse do governo brasileiro, o qual criou através do Ministério de Ciência e Tecnologia - MCT, o Programa Brasileiro de Biodiesel – PROBIODIESEL. Dessa forma, a produção de biodiesel apresenta um grande potencial econômico para o nosso país.⁶

Para atender aos diferentes aspectos econômicos, sociais e de produção, a matéria-prima selecionada para a produção de biodiesel deve estar de acordo com a disponibilidade de cada região ou país. No Brasil, a produção de biodiesel se adapta às safras disponíveis em cada região, porém, conforme dados da ANP (2015), na

realidade, o que se tem mostrado de fato, são produções de biodiesel com matérias-primas diferenciadas nas regiões com relação ao que seria mais adequado em termos de cultivo, como demonstrado na **Tabela 1**

Tabela 1. Percentual de matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região – Adaptada⁷

Matéria-prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja	63,86	77,79	91,23	59,91	75,64
Gordura bovina	3,35	15,79	7,53	39,04	20,92
Óleo de algodão		6,42	0,84		
Outros materiais graxos	32,79		0,10		1,70
Óleo de fritura			0,16	1,05	0,30
Gordura de porco			0,06		1,44
Gordura de frango			0,08		
Óleo de palma/dendê					

Além das matérias-primas citadas, tem-se estudado outras oleaginosas de baixo valor comercial como as palmáceas, que possuem um alto teor de óleo, o que beneficiaria a produção de biodiesel pela redução do custo de produção e pelo maior número de opções de matérias-primas que sejam cultiváveis diferentes regiões do país.

2.2 Propriedades físico-químicas

A preocupação com o meio ambiente tem sido tema de grande discussão no mundo, a emissão de poluentes provocada pelo uso excessivo de combustíveis fósseis, direcionou vários ramos da ciência e tecnologia na busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo que possam substituir os derivados de petróleo, Por intermédio de diversas pesquisas a biomassa ganhou um papel de destaque como matéria-prima para a produção de combustível, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo.^{8,9,10}

Entre tantas matérias-primas, destacam-se as oleaginosas pelo seu alto poder calorífico e capacidade de conversão em biocombustível, os principais componentes de óleos e gorduras são os ácidos graxos que podem estar livres ou esterificados com glicerol nas formas de mono-, di- ou triacilglicerídeos. Também

podem ser encontrados fosfatídeos, que são ésteres mistos de glicerina com ácidos graxos e o ácido fosfórico. Além dos compostos ácidos graxos e seus derivados, outros em menor quantidade, como esteróis, ceras, antioxidantes, vitaminas, também estão presentes, tornando os óleos e gorduras uma mistura bastante complexa.¹¹ Obviamente, as propriedades físico-químicas e a reatividade dessas misturas variam enormemente em função da sua composição, o que irá definir a viabilidade técnica e econômica do seu uso como matéria-prima para a produção de um biocombustível serão essas propriedades.

Óleos ou gorduras muito insaturados (por exemplo, o óleo de tungue) ou pouco insaturados (por exemplo, o sebo de boi) também levam à produção de biodiesel com problemas de qualidade. No primeiro caso, o excesso de duplas ligações pode levar à polimerização pelo contato com o ar ou, quando aquecidos, à polimerização oxidativa do biodiesel, durante seu armazenamento ou uso. Já o excesso de cadeias completamente saturadas aumenta o ponto de fusão do combustível, o que limita o seu uso em regiões de clima temperado e frio. Cabe destacar que estes problemas muitas vezes podem ser contornados com o uso de aditivos, por exemplo, antioxidantes,¹² ou utilização de misturas de duas ou mais matérias-primas de forma a obter misturas com propriedades que melhoram tanto o seu processamento para gerar o biocombustível¹³ quanto as propriedades finais do mesmo.¹⁴

Pode ser produzido biocombustível com qualquer óleo, porém é necessário se avaliar a viabilidade técnica, econômica e a qualidade do biocombustível obtido, por exemplo, os óleos obtidos a partir de palmáceas, *Jatropha*, algas e gorduras residuais, os quais possuem alto teor de ácidos graxos livres. Estes altos teores ácidos impedem o seu uso direto em processos alcalinos tradicionais de obtenção de biodiesel, necessitando processos prévios de purificação, o que pode muitas vezes inviabilizar economicamente o seu uso. As características importantes e que justificam a utilização do biodiesel como alternativa do diesel fóssil são determinadas por parâmetros físicos e químicos. A injeção do combustível no motor acontece de forma volumétrica e o sistema de combustão interna ocorre por compressão, sendo assim, a densidade e viscosidade são de fundamental importância, ambos estão ligados ao tipo e as características de cada matéria prima utilizada em sua síntese.⁸

As características das matérias-primas podem variar em função da proporção e tipo de ácido graxo, número de insaturações e da sua massa, a **Tabela 2** demonstra a composição química dos óleos vegetais, caracterizando-os como matérias-primas para o uso na produção de biodiesel.

Tabela 2. Composição química em ácidos graxos de diversos tipos de óleos vegetais – Adaptada^{15,16}

Ácido graxo		Soja	Milho	Algodão	Girassol	Palma		Macaúba	
						Polpa	Amêndoa	Polpa	Amêndoa
C8:0	Caprílico	-	-	-	-	-	2,7	-	6,2
C10:0	Cáprico	-	-	-	-	-	7,0	-	5,3
C12:0	Láurico	0,1	-	-	-	-	46,9	-	43,6
C14:0	Mirístico	0,2	0,2	0,8	0,1	1,1	14,1	-	8,5
C16:0	Palmitico	11,0	13,0	27,3	5,5	39,7	8,8	18,7	5,3
C16:1	Palmitoléico	0,2	0,0	0,8	0,1	0,3	-	4,0	-
C17:0	Heptadecanóico	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C18:0	Esteárico	4,2	2,5	2,0	4,7	4,5	1,3	2,8	2,4
C18:1	Oléico	21,8	30,5	18,3	19,5	43,5	18,5	53,4	25,5
C18:2	Linoléico	53,3	52,1	50,5	68,5	10,9	0,7	17,7	3,3
C18:3	Linolênico	7,5	1,0	0,0	0,1	-	-	1,5	-
C20:0	Araquídico	0,3	0,5	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
C20:1	Gadoléico	0,2	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C22:0	Behênico	0,5	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0
C22:1	Erúico	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C24:0	Lignocérico	0,4	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0

Após a determinação do perfil de ácidos graxos é possível calcular a massa molar para o óleo de polpa de macaúba. O valor calculado da massa molar (M) é de 863,93 g/mol, valor próximo aos encontrados por Gonzalez (2012)¹⁷ e Andrade (2006)¹⁸ que foram de 861,17 e 866 g/mol, respectivamente. Este dado é indispensável para a realização das reações de síntese dos ésteres metílicos, já que a adição de álcool é realizada de maneira estequiométrica em relação ao óleo.

A massa molar, expressa em g/mol, foi calculada conforme a **Equação 1** desenvolvida por Chaves (2008)¹⁹.

$$M = 3 \cdot \frac{\sum(X_i \cdot M_i)}{\sum X_i} + 38,04 \text{ g/mol} \quad (1)$$

Onde: M = Massa molar do óleo (g/mol);

X_i = Fração molar de cada um dos ácidos graxos presentes;

M_i = Massa molar de cada um dos ácidos graxos presentes (g/mol).

O rendimento, qualidade do combustível e viabilidade econômica serão os principais fatores para determinar qual matéria graxa utilizar, sendo que óleos vegetais compostos por ácidos graxos de cadeias curtas, como o ácido caprílico, garantem melhor rendimento ao processo, pois a interação com o agente transesterificante e o catalisador é mais eficaz.

O departamento de Energia e do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos mostra que o biodiesel reduz em 78% as emissões líquidas de CO. Estudos realizados pelo Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas – mostram que a substituição do óleo diesel mineral pelo biodiesel resulta em reduções de emissões de 20% de enxofre, 9,8% de anidrido carbônico, 14,2% de hidrocarbonetos não queimados, 26,8% de material particulado e 4,6% de óxido de nitrogênio.¹⁶

2.3 Oleaginosas do Brasil

O Brasil tem potencial para se tornar um dos maiores produtores de biodiesel do mundo, por dispor de vários tipos de oleaginosas que podem ser exploradas comercialmente em diferentes regiões do país, e que serviriam para diversificar as fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel, promovendo um amplo programa de produção de biodiesel.²⁰

Atualmente, entre os óleos mais utilizados para a produção do biodiesel tem-se o óleo de soja e o sebo bovino, conforme apresentado na **Figura 1**.

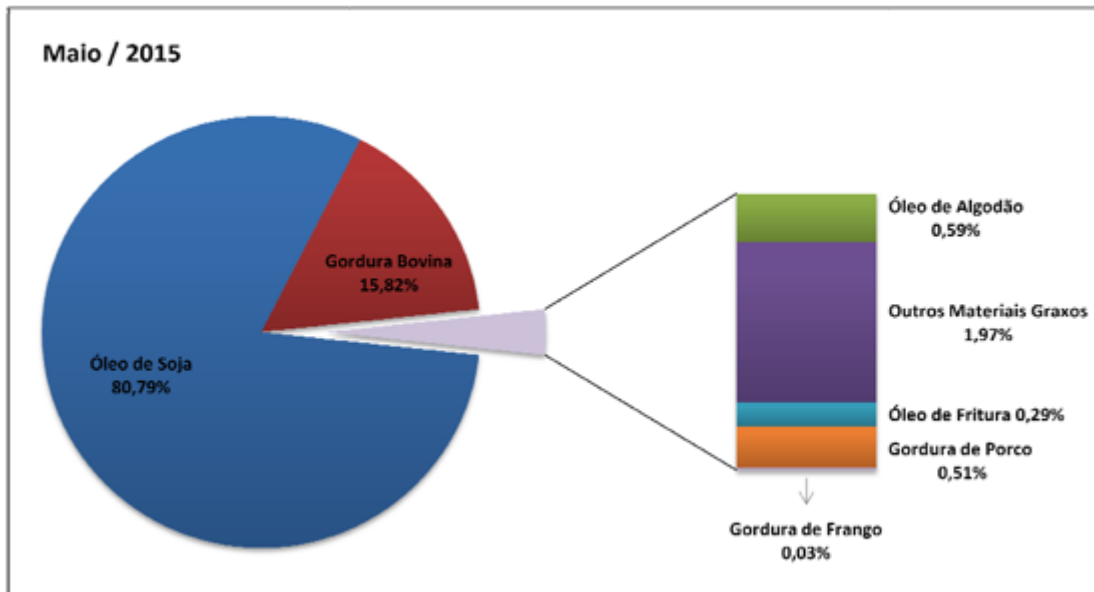


Figura 1 – Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel - Perfil Nacional (Maio, 2015).⁷

A soja, principal matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel tem características alimentícias, logo, há sempre a questão do direcionamento para a sua finalidade (alimentícia ou combustível). Parte do óleo de soja produzido é direcionado para a exportação e de todo o óleo destinado para consumo interno no país, apenas cerca de 28% é destinado à produção de biodiesel, conforme ilustrado na **Figura 2**:

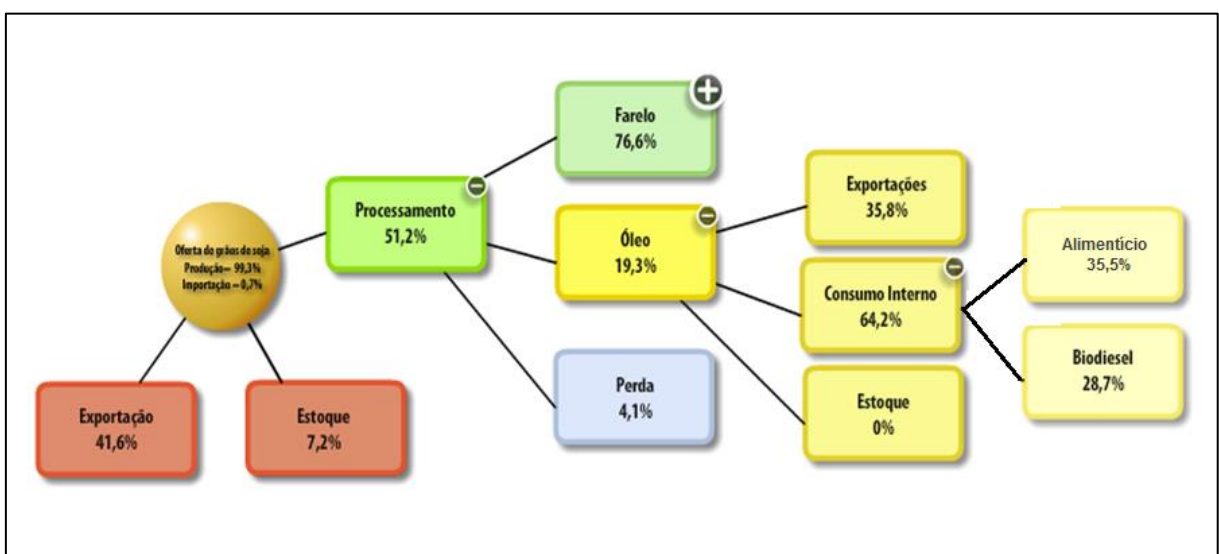


Figura 2 – Uso da soja produzida no Brasil (modificada)²¹

A **Figura 3** apresenta os países que mais consumiram biodiesel de 2012 a 2016, Estados Unidos, Brasil, Alemanha, Argentina e Colômbia, estes países juntos consumiram no ano de 2012 aproximadamente 10 milhões de m³, já em 2016 consumiram mais de 15 milhões de m³ de biodiesel, demonstrando um elevado aumento no consumo. Da mesma forma o Brasil teve um grande aumento do consumo, principalmente por causa da adição de biodiesel ao diesel mineral. O biodiesel para comercialização é normalmente encontrado em uma mistura com diesel mineral sendo chamado de "BX", em que "X" representa o teor do biocombustível.⁶ Segundo a resolução da ANP citada, atualmente tem-se uma obrigatoriedade de se usar o B8, ou seja, 8 % de biodiesel em diesel para comercialização, mas em março de 2018 o governo federal elevou para 10% o percentual de mistura de biodiesel no diesel comum vendido ao consumidor.

Para atender o crescimento do consumo e a demanda de produção no Brasil é importante visar novas matérias-primas que atendam as exigências da ANP e sejam mais produtivas que a soja.

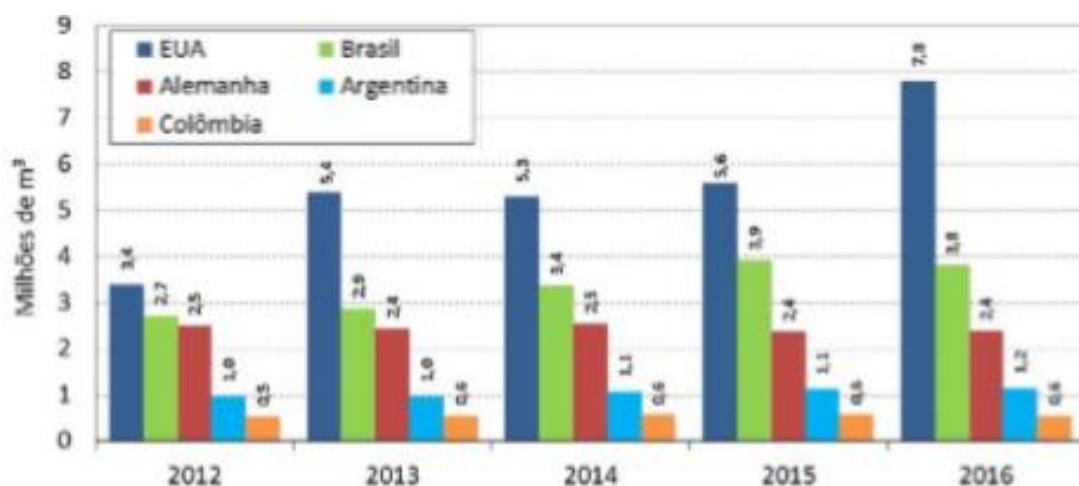


Figura 3 – Gráfico de consumo de biodiesel
(ELABORAÇÃO: MME – FONTES: ANP, ISA/DOE, UFOP, INDEC²²)

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, conforme a **Figura 4**, é possível constatar o crescimento e a capacidade instalada para a produção de biodiesel no Brasil.

Em 2016 o Brasil produziu cerca de 3,8 bilhões de litros, porém, possui instalação, para cerca de 7,3 bilhões de litros, conforme demonstrado na **Figura 4**, verifica-se que a demanda média de consumo foi alcançada, porém a capacidade de produção é bem maior, possibilitando ao Brasil, alcançar lugar de destaque como um dos países com maior produção de biodiesel do mundo²⁰

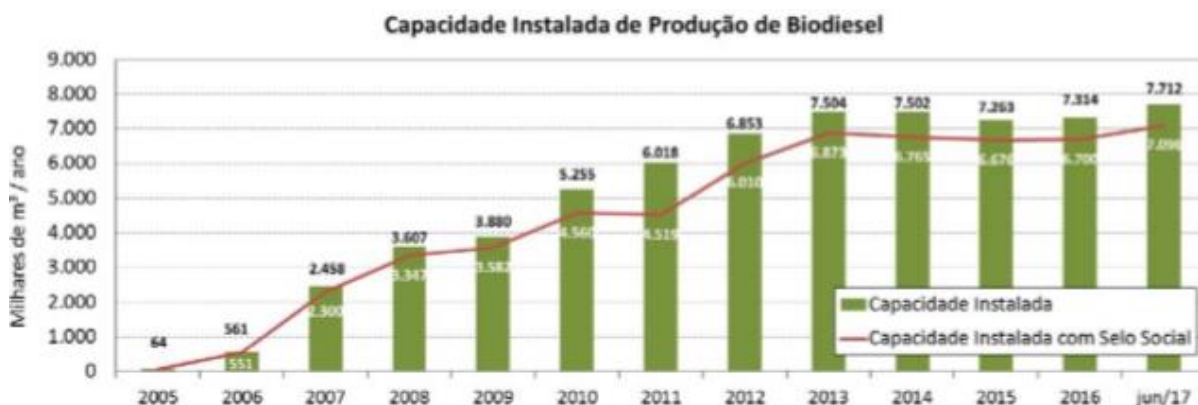


Figura 4 – Gráfico de capacidade instalada de produção de biodiesel²²

Visando continuar entre os maiores produtores de biodiesel e atender às demandas do setor, é importante estimular o desenvolvimento tecnológico de outras oleaginosas, com bom rendimento em teor de óleo extraído, boa qualidade do biodiesel obtido e se possível que proporcionem uma redução dos custos de produção do biodiesel.

Várias pesquisas estão sendo desenvolvidas com as palmáceas, como a palma (dendê) ou macaúba, tidas por muitos especialistas em produção agrícola, como muito promissoras para atender programas de biodiesel em larga escala, com baixo impacto na produção de alimentos, pois apresentam alto potencial de produção de óleo/ha/ano.²⁴

2.4 Macaúba e Óleo de Macaúba

A macaúba, de nome científico *Acrocomia aculeata* é uma palmeira de ampla distribuição nos biomas brasileiros como o cerrado e o pantanal. É uma palmeira bastante resistente, não sendo atacada por pragas e doenças, além de suportar grandes variações climáticas, chegando a mais de 15 m de altura. A sua principal utilidade econômica, é a produção de óleos que são extraídos de seus frutos. O coco desta palmeira apresenta, em cada 100 g, cerca de 240 calorias e uma composição com vitaminas A, B1, B2, C, ferro, fósforo e proteínas.^{25,26}

A macaúba produz a partir do quarto ano de crescimento, quando cada planta de macaúba, produz geralmente 3 a 4 cachos de frutos, sendo que a maturação dos mesmos ocorre de forma desuniforme, tendo uma vida útil de exploração superior a 25 anos. O ponto de colheita é quando os frutos começam a se desprender do cacho, indicando que todo o cacho está com maturação suficiente para o processamento. Os frutos podem ser colhidos utilizando-se foice para o aparo dos cachos, através do uso de redes envolvendo os cachos para interceptação dos frutos durante a queda, ou através de colheita manual no chão.²⁷

O rendimento anual de óleo estimado para cultivos comerciais da macaúba chega a 4.500 litros/hectare/ano, superando em 10 vezes o teor de óleo obtido da soja que produz cerca de 420 litros/hectare/ano.²⁸

O fruto fresco possui 35 % de umidade, pesando cerca de 46 g, em média 23 % em teor de óleo total e é composto de quatro partes distintas, conforme apresenta a **Figura 4**: A - casca externa (epicarpo), B - polpa oleosa (mesocarpo), C - casca lenhosa (endocarpo) e D - amêndoa oleosa (castanha). O óleo é principalmente extraído da polpa (69,9% da massa total da polpa) e da castanha (58% da massa total da castanha), Conforme pode ser visto na **Tabela 3**.^{29, 30}

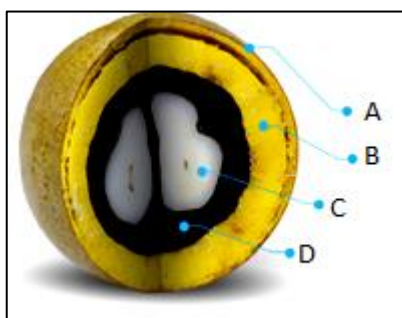


Figura 5 – Partes do fruto da macaúba (Adaptado)³⁰

Tabela 3. Composição e teor de óleo do fruto da macaúba – Adaptada³¹

Componente	Composição do fruto (% m/m)	Teor de Óleo (% m/m)
A – Casca externa (Epicarpo)	24,1	9,8
B – Polpa (Mesocarpo)	39,6	69,9
C – Casca Lenhosa (Endocarpo)	29,0	-
D – Amêndoa (Castanha)	7,3	58,0

Assim como o dendê, são extraídos óleos da amêndoa e da polpa do fruto da macaúba. Da amêndoa, é retirado um óleo fino e transparente com alto grau de saturação que representa em torno de 15 % do total de óleo da planta, rico em ácido láurico e oleico. O óleo extraído da polpa é de cor vermelho amarelado, com maior número de insaturações, rico em ácido oleico e palmítico e tem boas características para o processamento industrial, entretanto apresenta sérios problemas de perda de qualidade com o armazenamento. Tanto para o dendê, como para a macaúba, é importante que o processamento dos frutos seja logo após a colheita para não perder a qualidade do óleo, pois se degradam rapidamente, aumentando a acidez em função da fermentação.³²

A principal forma de extração deste óleo é principalmente feita em prensa mecânica, o fruto é colhido manualmente, direcionado a descascadeira e em seguida é retirado a sua polpa para extração do óleo, por sua vez, o endocarpo é quebrado e retirado a amêndoa de onde também é extraído óleo, conforme demonstrado na **Figura 6**.

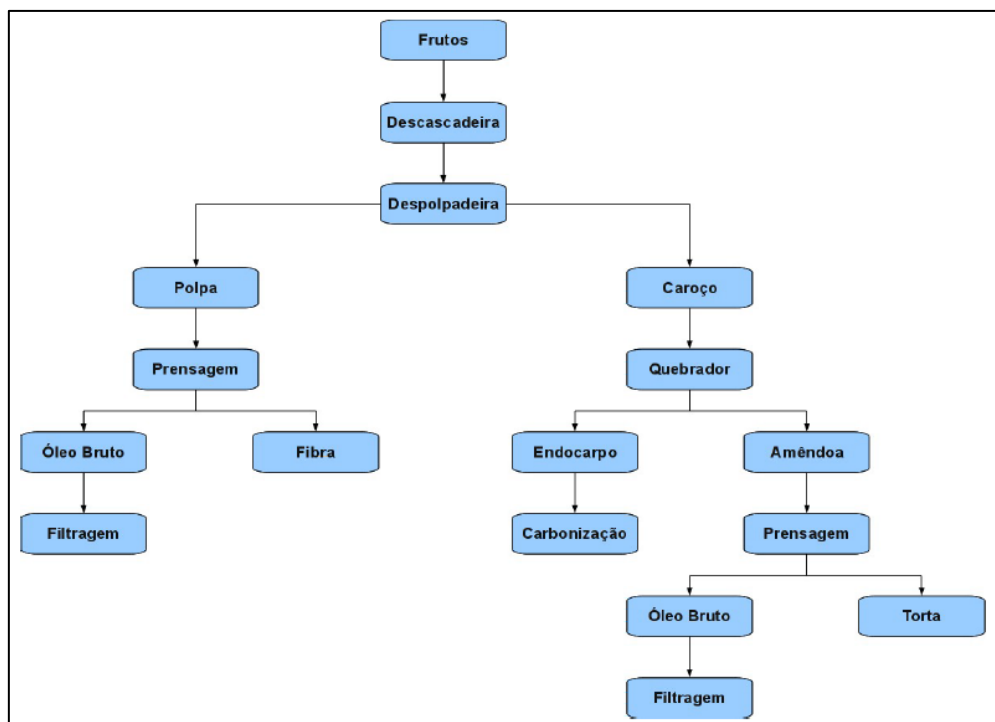


Figura 6 – Fluxograma das etapas de obtenção dos óleos da polpa e da amêndoa do fruto da macaúba³²

É apresentada na **Tabela 4**, uma comparação das características do óleo extraído do fruto da macaúba, com o óleo de soja que atualmente é a matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel, demonstrando que as propriedades estão em níveis próximos, indicando possivelmente uma boa produção de biodiesel, cabe ressaltar que os valores dados, são para o óleo refinado, fora do refino o óleo de macaúba apresenta um alto teor de ácidos graxos livres, dificultando os processos tradicionais de produção de biodiesel.

Tabela 4. Comparação das características físico-químicas dos óleos de soja e macaúba^{30, 33, 34} – Adaptada.

Propriedades	Óleo de macaúba		Óleo de soja refinado
	Polpa	Amêndoa	
Peso molecular médio (CG*)	919	921	873
Poder calorífico superior (Kcal/Kg)	9380	8520	9421
Viscosidade (cSt**)	46,4 a 37,8°C	35,2 a 37,8°C	36,8 a 40°C
Densidade 25°C g(cm ³) ⁻¹	0,917	0,925	0,952
Teor de ácidos graxos livres (%)	78,2	4,16	0,06

*cromatografia gasosa

** 100 cSt (centistokes) = 1 cm²/s = 0,0001 m²/s

Além das vantagens no uso do óleo extraído do fruto da macaúba para a produção de biodiesel, sua palmeira tem um alto potencial de aproveitamento que pode ser direcionado para geração de renda, conforme apresentado na **Tabela 5**, dentre várias utilidades, a polpa que reveste o endocarpo e conseqüentemente a amêndoa desta palmeira, produz grandes quantidades de óleo, destinado, à indústria de sabões, sendo também empregado na culinária e na medicina caseira. Sua torta pode ser usada para alimentação do gado, e as fibras podem ser produzido carvão vegetal de excelente qualidade. Desta forma, a macaúba se caracteriza como uma espécie de qualidades importantes do ponto de vista natural, ecológico e principalmente socioeconômico. ^{35, 36, 37, 38}

Tabela 5. Benefícios da palmeira macaúba – Adaptada³⁰

Parte da planta	Utilização
Folha	Forragem para bovino e equino, ração animal, chapéu, balaio, linha de pesca, redes, cobertura de casas.
Estipe	Construção de paredes, caibro, ripaz, calhas para água, mourão, estacas, fécula nutritiva, palmito, vinho medicinal febrífugo.
Raízes	Diurético.
Mesocarpo	Farinha, doces, bolo, sorvete, geleias, fortificante medicinal, goma de mascar.
Óleo do mesocarpo	Licor, sorvete, óleo de cozinha, analgésico medicinal, hidratante capilar, detergente, sabão, biodiesel.
Endocarpo	Confecções de botões, carvão, biomassa, substituto a brita no concreto, carvão ativado.
Amêndoa	Coco, paçoca.
Óleo da Amêndoa	Óleo de cozinha, óleo para lâmparina, detergente, sabão, biodiesel, hidratante capilar, laxante.

(Fonte: Lorenzi (2006), Ciconini (2012) e Filho et al. (2012)

2.5 Principais rotas de síntese do biodiesel

As reações mais utilizadas atualmente para obtenção do biodiesel são a transesterificação de triglicerídeos e a esterificação de ácidos graxos, podendo ainda, mesclar os dois processos em busca de maiores rendimentos.³⁹ Entretanto a maior parte dos processos é realizado via reação de transesterificação alcalina.

2.5.1 Transesterificação

Atualmente a transesterificação metílica com catalisadores alcalinos é a reação mais amplamente utilizada no processo industrial para conversão de óleos e

gorduras em biodiesel, por apresentar os maiores rendimentos e maior viabilidade econômica que outros processos propostos.⁴⁰

Na **Figura 7** é apresentada a equação global da reação de transesterificação de óleos vegetais, onde um triglicerídeo (molécula de glicerol ligada a três de ácido graxo) reage com um álcool (metanol) na presença de um catalisador básico, produzindo uma mistura de glicerol e ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (biodiesel). Como esta reação é reversível, é necessário deslocar o equilíbrio em favor da formação de produtos com o aumento de metanol.⁴¹

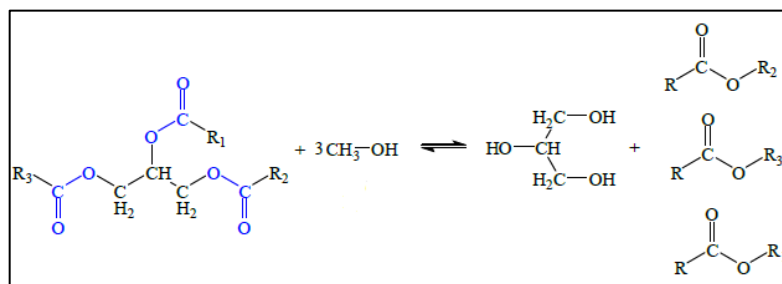


Figura 7 – Equação global da reação de transesterificação

Do ponto de vista estequiométrico, a reação se processa na razão de um mol de triglicerídeo para três mols de álcool. No entanto, altas conversões somente são alcançadas com o emprego de razões molares que podem variar de duas até dez vezes a razão estequiométrica apresentada inicialmente, sendo assim, se faz necessário o aumento da quantidade de álcool, deslocando a reação no sentido de formação dos produtos e proporcionando maiores conversões, normalmente se tem usado a razão de 1:6 e tem-se obtido bons resultados. Outros fatores também podem influenciar de maneira relevante esta reação, como por exemplo, o tempo de reação, o tipo de catalisador e quantidade utilizada, a temperatura reacional, a pureza dos reagentes e a quantidade de ácidos graxos livres presentes nas matérias-primas.⁴²

A reação de transesterificação de triglicerídeos não ocorre em uma única etapa, ocorre numa sequência de três reações reversíveis consecutivas, com a formação de diglicerídeos e monoglicerídeos conforme representado na **Figura 8**. A conversão do monoglicerídeo em éster metílico constitui a etapa determinante, sendo a mais lenta da reação, pois apresenta maior energia de ativação.^{41, 43}

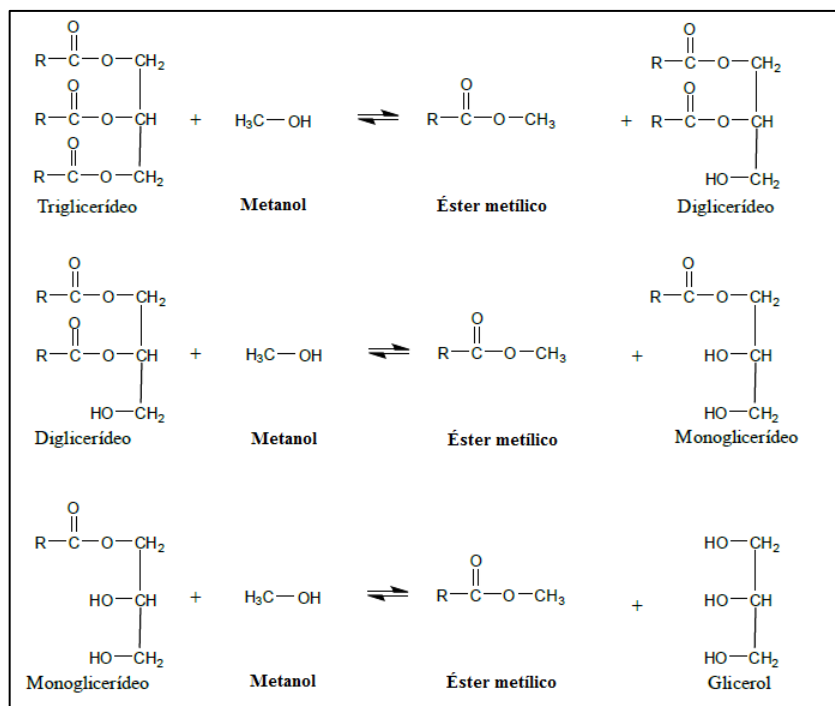


Figura 8 - Etapas da reação de transesterificação

Dentre as rotas tecnológicas, atualmente a reação transesterificação alcalina utilizando catalisadores homogêneos é a mais conhecida, por alcançar altos níveis de conversão em espaços curtos de tempo de reação, menor corrosão e menores temperatura, sendo comumente aplicada na indústria. Entretanto a recuperação do glicerol ao final da reação é dificultada, pois o catalisador deve ser separado a partir do produto, livre de umidade e conter baixos teores de ácidos graxos livres, para que a reação não seja conduzida a uma reação de saponificação, que consome o catalisador, reduz sua eficiência, aumenta a viscosidade e favorece a formação de géis. Os catalisadores básicos mais utilizados a nível industrial são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH).^{44,45}

Para a transesterificação proporcionar rendimentos máximos, o álcool deve ser livre de umidade e o conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) do óleo vegetal deve ser inferior a 0,5 %. Com uma temperatura de 32 °C o uso de catalisador alcalino (NaOH, NaOMe ou KOH) é possível atingir altos níveis de rendimento em 4h. Em temperaturas maiores ou iguais a 60 °C, empregando óleos vegetais refinados em razões molares óleo:álcool de pelo menos 1:6, a reação pode se completar em 1 h, fornecendo ésteres metílicos (biodiesel).⁴⁶

O mecanismo de reação de transesterificação alcalina está descrito na **Figura 9**, dividido em quatro etapas, onde a primeira é a reação de uma base com álcool, produzindo o catalisador protonado e um alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados. Posteriormente, o catalisador é desprotonado, formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa que, então, reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo com a finalidade de se obter ao final uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerol.⁴⁷

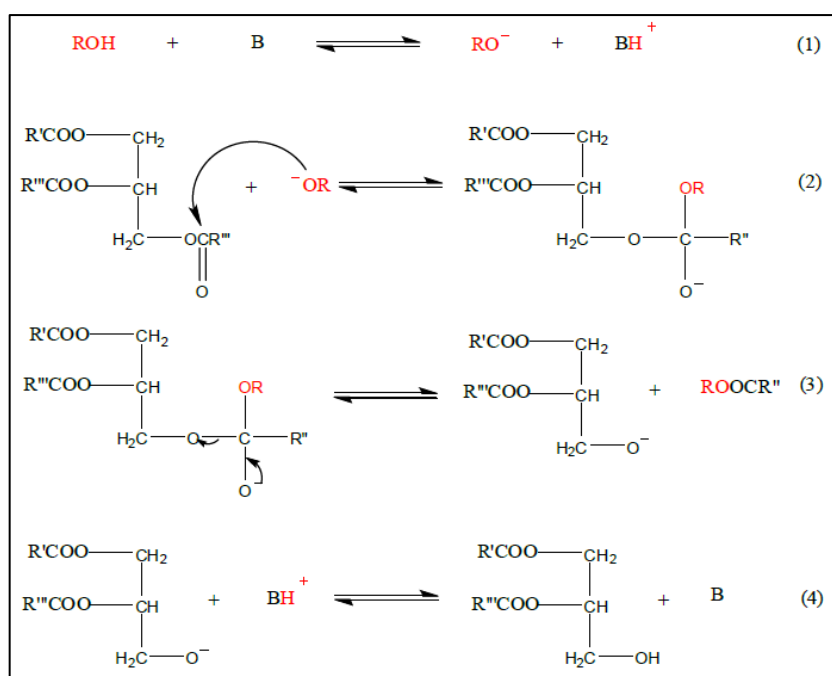


Figura 9 – Mecanismos da reação de transesterificação

A reação de transesterificação utilizando catalisadores ácidos embora leve a altos rendimentos, possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool / óleo, maiores temperaturas, e de ser lenta, demandando longos períodos de síntese.^{48,49} Sendo assim, quando as matérias-primas para produção de biodiesel são de elevado índice de ácidos graxos livres, é viável utilizar o processo híbrido, onde realiza-se primeiro uma reação de esterificação, reduzindo o índice de acidez,

e em seguida, a reação de transesterificação alcalina resultando em um processo mais rápido quando comparado ao processo de transesterificação ácida.⁵⁰

2.5.2 Esterificação

A reação de esterificação ocorre preferencialmente na presença de álcoois de baixa massa molar, sendo o metanol o mais utilizado, pode ser realizada a temperatura ambiente, neste caso o processo é muito lento, sendo que o aumento da temperatura favorece a cinética da reação, porém deve-se manter cuidado com o aumento da temperatura e a degradação da matéria-prima.⁴⁷

A reação de esterificação global é representada na **Figura 10**, onde o ácido graxo reage com o álcool de cadeia pequena (usualmente o metanol), formando água e biodiesel (éster monoalquílicos).

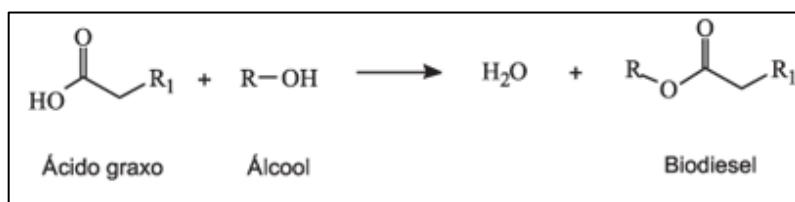


Figura 10 – Reação de esterificação de ácidos graxos

Esta reação também é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éster), assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água; ou utilizar um excesso do álcool.⁵¹

O mecanismo da reação de esterificação ácida homogênea ocorre em quatro etapas está descrito na **Figura 11**. Na primeira etapa o ácido carboxílico é protonado por um ácido de Brønsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool à carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster (biodiesel).⁵²

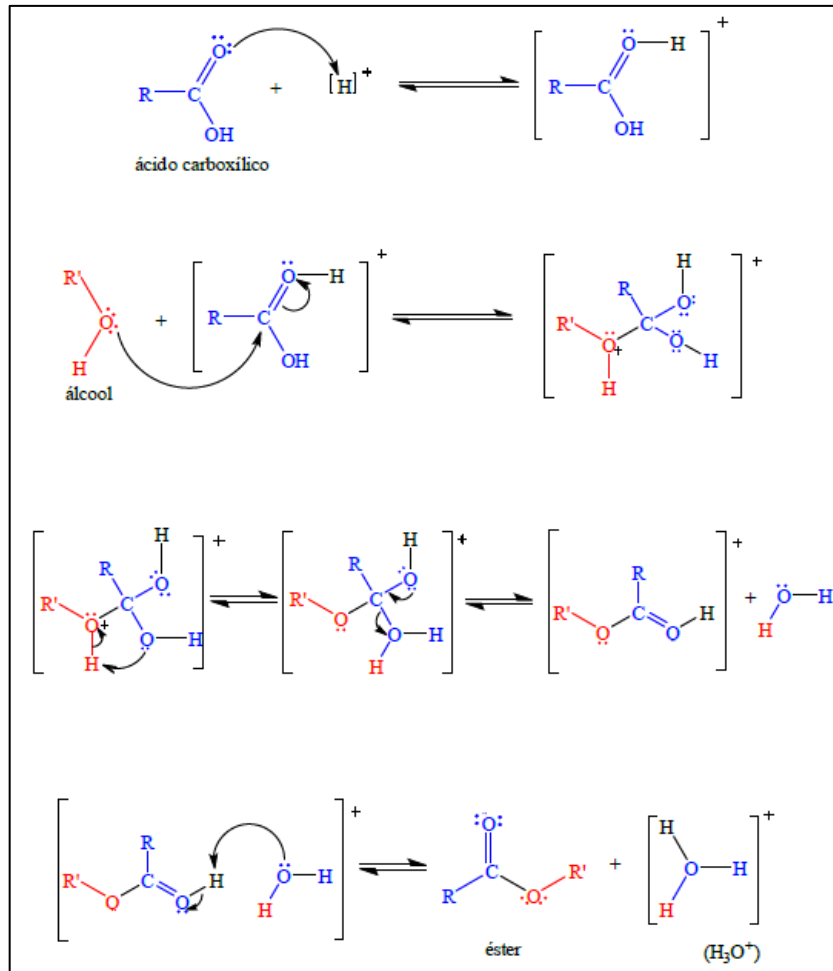


Figura 11 – Mecanismo da reação de esterificação

A taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da maneira com que a reação será conduzida, bem como das condições reacionais. Assim, o curso da esterificação será influenciado por vários fatores que incluem a qualidade da matéria prima (teor de ácidos graxos livres e presença de água), a temperatura da reação, razão molar álcool/ácido graxo, tipo e concentração de catalisador.

2.5.3 Processo conjugado

O processo conjugado ou híbrido é a realização da reação de esterificação seguida da transesterificação, sendo utilizado principalmente para matérias-primas oleosas com alta concentração de ácidos graxos, o que a torna muito ácida para se realizar apenas a transesterificação básica, para estas matérias-primas. Então,

primeiramente faz-se necessário consumir os ácidos graxos, realizando a reação de esterificação ácida, podendo ser confirmada pela redução do índice de acidez do meio reacional. Em seguida, realiza-se a reação de transesterificação básica de forma que se obtenha um alto rendimento de ésteres (Biodiesel). Há trabalhos de pesquisa com diferentes oleaginosas utilizando o processo conjugado que obtiveram mais de 98% de biodiesel com características físico-químicas dentro do exigido pela ANP, alguns limites estabelecidos podem ser observados na **Tabela 6**

Tabela 6. Características para Biodiesel segundo as normas da ANP (Resolução ANP nº 45/2014)⁵³.

Característica	Limites – ANP
Monoacilglicerol	≤ 0,8
Diacilglicerol	≤ 0,2
Triacilglicerol	≤ 0,2
Corrosão ao cobre	1
Massa específica à 20 °C (Kg/m ³)	850 – 900
Temperatura de ponto de entupimento (°C)	≤ 19
Temperatura de ponto de fulgor (°C)	≥ 100
Teor de acidez (mg KOH/g de amostra)	≤ 0,5
Teor de umidade (mg/kg)	≤ 350
Viscosidade (mm/s ²)	3,0 – 6,0
Teor de éster	≥ 96,5

2.6 Catalisadores

2.6.1 Histórico

Existem registros da utilização de catalisadores desde a idade média, onde a catálise tinha um sentido metafísico e filosófico, direcionado a alquimia. Contudo, somente no século XIX os processos catalíticos ganharam destaque, com a publicação da primeira patente de catalisador, em que a platina foi empregada na oxidação de enxofre a dióxido de enxofre, assim, em 1836 Berzelius ressaltou a importância de um catalisador nas reações químicas. Ele observou que certas substâncias poderiam induzir processos químicos simplesmente pela presença no meio reacional, e este fenômeno ele denominou “catálise” e, em 1901, Ostwalt

definiu um catalisador como: uma substância que altera a velocidade da reação e não aparece como produto final.^{54, 55}

Ainda no século XX, após tantos estudos e descobertas, a catálise passa por uma grande evolução, revolucionando inclusive a indústria, pois a partir de 1970 tem-se o desenvolvimento de novas técnicas (cromatografia gasosa; espectroscopia de emissão e absorção atômica; microscopia eletrônica de transmissão (MET); difratometria de raios X (DRX); espectroscopia de absorção de raios X, entre outras) capazes de separar, identificar e quantificar os diferentes componentes envolvidos em uma reação química, assim, abrindo interesse para a pesquisa e melhoramento de materiais catalíticos, como também a descoberta de novos catalisadores e o estudo dos mecanismos funcionais.⁵⁶

Segundo a IUPAC catálise é o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria da reação – o catalisador – aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo, isso acontece porque o catalisador é utilizado numa etapa inicial, do mecanismo da reação química, e é regenerado na etapa seguinte. Ele atua, simplesmente, mostrando um mecanismo alternativo para a reação, sendo que, neste a energia de ativação é menor que o mecanismo convencional ou não-catalisado, conforme demonstrado na **Figura 12**. Os catalisadores podem ser classificados em dois tipos: os homogêneos (quando o catalisador e os reagentes constituem uma só fase) e os heterogêneos (quando o catalisador e os reagentes apresentam mais de uma fase), dependendo das fases envolvidas no processo.⁵⁷

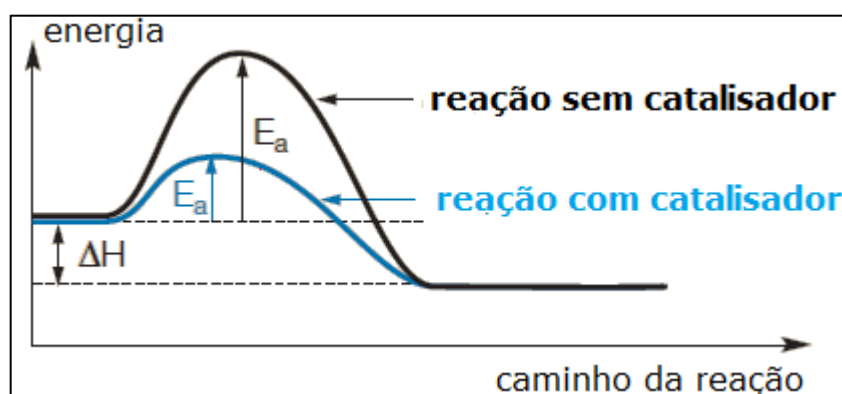


Figura 12 – Efeito do catalisador em uma reação química⁵⁷

2.6.2 Catálise homogênea

Os principais catalisadores homogêneos utilizados na produção de biodiesel, combustível introduzido na matriz energética nacional desde 2005 por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) são o KOH e o NaOH, ambos podem ser utilizados na reação de transesterificação básica, processo predominante para produção desse biocombustível, essa reação também pode ser realizada com catalisadores ácidos, onde o processo se torna mais caro e danifica os reatores por corrosão.²⁷

Mesmo com tantas desvantagens na catálise homogênea ácida, há trabalhos publicados, utilizando como matéria-prima o óleo de Macaúba com índice de acidez superior a 80 %, usando o catalisador ácido sulfúrico (H_2SO_4), no qual obtiveram aproximadamente 97 % de conversão em ésteres metílicos, com razão mássica de Metanol : Óleo 7,6 g : 1 g e 1% Catalisador durante quatro horas a 74,16 °C.⁵⁸

A reação de transesterificação por catálise homogênea alcalina, mesmo sendo mais vantajosa em relação a catálise homogênea ácida, ela também possui algumas desvantagens, tais como a necessidade de matérias-primas oleaginosas de alta pureza (óleos vegetais refinados), isento de ácidos graxos livres e sem água, atualmente é este o processo utilizado para a produção de biodiesel com óleo de soja refinado.

Segundo a literatura o óleo de macaúba bruto tem um teor de ácidos graxos livres que varia bastante, podendo chegar a 91 mg_{KOH}/g de amostra, sendo assim a catálise alcalina não é viável para esta matéria-prima, pois os ácido graxos livres reagem com o catalisador básico formando coprodutos indesejáveis (sabão), ocorrendo o consumo de parte do catalisador dificultando a separação da glicerina e do biodiesel ao final do processo. A presença de água é um outro problema, pois favorece a reação de hidrólise, dos triglicerídeos e também dos ésteres presentes, levando à formação de ácidos graxos, que por sua vez consomem mais catalisador e formam mais sabão.^{59,60}

Mesmo com tantas desvantagens na catálise homogênea alcalina para matérias-primas com altos teores de ácidos graxos livres, há trabalhos publicados, utilizando como matéria-prima o óleo de Macaúba extraído da Amêndoa, que tem um menor índice de acidez, no trabalho destacado 2,8 %, usando o catalisador

hidróxido de potássio (KOH), no qual obtiveram aproximadamente 94,15 % de conversão em ésteres metílicos, com razão mássica de Metanol : Óleo de 5 g : 1 g e 1 % de Catalisador durante oito horas a temperatura ambiente.⁶¹

Por essa razão, para matérias-primas com altos teores de ácidos graxos livres, a esterificação desses ácidos graxos tem sido apontada como eficiente, chamado de processo híbrido ou misto, onde é realizado o processo de esterificação ácida dos ácidos graxos livres e posteriormente a transesterificação alcalina dos glicerídeos, sendo duas etapas o processo se torna mais lento e o valor comercial mais alto, mas é atingido os teores de éster desejáveis pela ANP, no mínimo 96,5 % segundo a resolução nº 06 de 2014.^{62,63}

Visando sanar os inconvenientes apresentados, novos catalisadores comerciais e sintéticos principalmente heterogêneos estão sendo desenvolvidos. Esses catalisadores podem ter natureza ácida ou básica e estão sendo empregados na síntese de biodiesel principalmente via transesterificação e esterificação.

2.6.3 Catálise heterogênea

Diversos estudos têm sido realizados visando o desenvolvimento de sistemas alternativos que minimizem os problemas relativos às etapas finais de purificação do biodiesel. Deste modo, trabalhos que investigam a transesterificação de óleos vegetais sem uso de catalisador podem ser facilmente encontrados, porém, a maior parte destes sistemas é catalisada pelos metais da superfície do reator.⁶⁴

O uso de sistemas catalíticos multifásicos é visto como uma das possibilidades mais atraentes para a solução desses problemas. Neste sentido, hidróxidos, carbonatos, óxidos e alcóxidos de diversos metais representativos dos grupos 1, 2, 12, 13, 14 e 15 estão sendo empregados como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação. Estes catalisadores são ativos para álcoois de alto peso molecular, atingindo conversões acima de 95 % em sistemas onde catalisadores alcalinos e ácidos não funcionam, com a vantagem de não produzirem corrosão ou emulsão, facilitando assim a separação dos produtos obtidos.^{65,66}

Um catalisador heterogêneo provoca combinações de fases, mas em geral o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e produtos se distribuem por

uma ou mais fases fluidas, este sistema catalítico multifásico é visto como uma das possibilidades mais atraentes para a solução dos problemas de produção e consequentemente redução no valor do biodiesel.^{67,68}

Os catalisadores podem classificar-se em condutores, semicondutores e isoladores, de acordo com a mobilidade dos seus elétrons. Os metais são condutores, sendo particularmente importantes em catálise os metais de transição. Os óxidos não estequiométricos e sulfuretos são semicondutores a temperaturas elevadas. Os óxidos estequiométricos são isoladores e funcionam como ácidos ou bases.⁶⁹

É importante conhecer como ocorre o processo de adsorção no catalisador a qual é responsável pela interação entre os reagentes e a superfície do catalisador. A adsorção pode ocorrer por processo físico ou químico. Na adsorção física não há alteração química das moléculas adsorvidas, e o calor de adsorção é pequeno, lembra o fenômeno de condensação. Já a adsorção química envolve o enfraquecimento e formação de ligações químicas.

A seletividade do catalisador é a característica capaz de favorecer a formação do produto desejado, sendo que grande parte das reações são capazes de gerar mais de um produto e a formação de um deles será indesejada. Há várias condições para se ter um catalisador seletivo, como a natureza eletrônica e geométrica, tamanho das partículas e poros, a atividade do catalisador por sua vez, vai depender da interação do mesmo com o mecanismo, para reações com mecanismos parecidos quanto maior a atividade maior a sua capacidade de interagir com todas as reações, consequentemente, menor será a seletividade para uma reação específica.

A estabilidade do catalisador é fundamental para que ele possa ter uma vida útil longa, sendo assim, é importante que o catalisador não sofra sinterização, porém não é possível evitar que o catalisador sofra uma desativação, no entanto, este catalisador também pode sofrer uma regeneração e manter a sua atividade total ou mesmo parcial.

A forma e o tamanho dos catalisadores industriais dependem do processo a que se destinam e sobretudo do estado físico dos reagentes. Em reatores de leito fluidizado, pretende-se uma distribuição de tamanhos da gama 20-300 μm , a fim de permitir uma boa fluidização. Com reagentes líquidos em reatores agitados, o

catalisador deve ser microparticulado (75-200 μm) para se manter em suspensão no líquido, podendo ser filtrado ao fim do processo. Nos reatores de leito fluidizado exige-se uma elevada resistência a abrasão e ao atrito, enquanto que em reatores de leito fixo, o fator mais importante é a perda de carga através do leito, que deve ser minimizada ao determinar o tamanho mínimo das partículas a utilizar. É fundamental que o catalisador apresente uma elevada resistência à compressão para poder suportar as cargas a que fica sujeito e para evitar a sua desagregação durante as cargas e descargas do reator.

Outros fatores a se levar em consideração na escolha do catalisador são a sua forma e a resistência mecânica das partículas do catalisador que determinam o escoamento do fluido no reator e sua condutibilidade térmica que ajuda a diminuir os gradientes de temperatura.

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos⁷⁰ é fundamental para se explicar algumas de suas propriedades. A difração de raios X é utilizada para fazer a identificação consultando em um ficheiro – ASTM – que possui milhares de fichas correspondentes às várias substâncias, nomeadamente catalisadores.

A termogravimetria (TGA) e a análise térmica diferencial (ATD), utiliza-se normalmente de uma termobalança, onde é feito o registo contínuo da variação de peso da substância em função da variação da temperatura, já a análise térmica diferencial é mais precisa, pois faz-se o registo contínuo da diferença de temperatura entre a amostra a estudar e a substância de referência inerte, eliminando-se assim várias causas de erro.

A espectroscopia de infravermelho, permite dar informações sobre a existência de determinados grupos funcionais no composto a estudar, o que possibilita tirar conclusões sobre a distribuição de alguns elementos no composto catalítico.

A textura do catalisador é definida pela geometria dos espaços vazios nos grãos dos catalisadores e determina a sua porosidade. A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento cinético do catalisador e exige a determinação de vários parâmetros: a área específica, o volume específico dos poros, porosidade e distribuição de tamanho de poros. A área específica é normalmente determinada pelo método de BET (Brunauer-Emmet-Teller), que

consiste em obter a capacidade da monocamada, a partir da isotérmica de adsorção física, determinada experimentalmente⁷⁰.

O uso de catalisadores heterogêneos apresenta algumas desvantagens, como o custo com os procedimentos de síntese do catalisador, suas reações necessitam ser feitas com altas temperaturas e alta razão molar do álcool em relação ao óleo, o tempo de reação é longo, assim há maior consumo de energia, mesmo na presença dessas desvantagens, os estudos deste sistema tem sido bastante promissor e já oferece algumas vantagens quando comparado a catalise homogênea, sendo que as principais são: A possibilidade do uso de sistemas contínuos de produção, pois há reaproveitamento do catalisador e a facilidade de separação entre o catalisador e o produto final, podendo recuperar o álcool que foi utilizado em excesso. Assim, tem-se apostado na investigação de novos sistemas catalíticos multifásicos para a reação de transesterificação heterogênea de oleaginosas.

Como o catalisador é sólido não necessita lavagem, sendo que a sua separação se dá por filtração e pode ser reutilizado, assim os produtos ou substratos podem ser separados da mistura reacional através de simples decantação, não necessitando de lavagem.

Na literatura é possível constatar que a atividade catalítica para a metanólise do óleo de soja decresce na ordem: $\text{Sn}^{+2} \gg \text{Zn}^{+2} > \text{Pb}^{+2} \cong \text{Hg}^{+2}$.⁷¹ Isso ocorre, uma vez que os óxidos de zinco e de metais alcalinos terrosos estão descritos na literatura como ativos para reações de alcoólise de ésteres^{58,59}, há uma grande variedade de óxidos utilizados como catalisadores para a alcoólise de óleos vegetais. Dentro deste estudo foram listados o SnO e óxidos mistos do tipo $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO})_y(\text{ZnO})_z$. O uso de catalisadores de óxidos mistos na alcoólise do óleo de soja pode ser feito com diferentes álcoois (etanol, *n*-propanol, *iso*-propanol, *n*-butanol, *terc*-butanol e *ciclo*-hexanol), sendo que o metanol apresentou melhores conversões.

A **Figura 13**, demonstra a produção de metil-ésteres (biodiesel) por esterificação do óleo de soja com a utilização e reutilização dos catalisadores heterogêneos mistos: $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{SnO})$ (■), $(\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{SnO})_1(\text{ZnO})_1$ (●) e $(\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{ZnO})_2$ (▲), sendo que para os três catalisadores, o leito foi reaproveitado 4 vezes, conforme demonstrado:

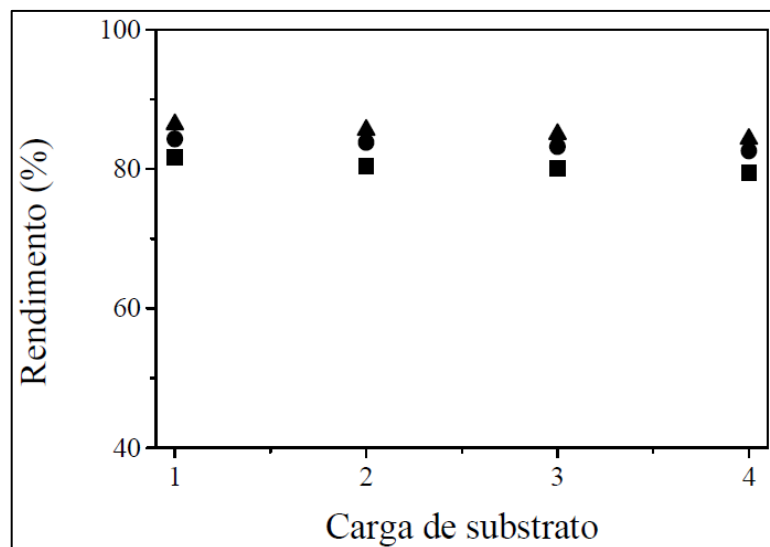


Figura 13 – Reações de esterificação de ácidos graxos a 160 °C para quatro cargas de óleo de soja usando $(Al_2O_3)_4(SnO)$ (■), $(Al_2O_3)_8(SnO)_1(ZnO)_1$ (●) e $(Al_2O_3)_8(ZnO)_2$ (▲): sólidos frescos (carga 1) e sólidos recuperados (cargas 2, 3 e 4)⁷¹

Foi verificado que os sólidos $(Al_2O_3)_4(SnO)$, $(Al_2O_3)_8(SnO)_1(ZnO)_1$ e $(Al_2O_3)_8(ZnO)_2$ todos possuem atividade catalítica similar para a metanólise do óleo de soja e mantêm suas atividades mesmo após vários reciclos, demonstrando assim, viabilidade para o uso destes catalisadores heterogêneos nestas reações, podendo ser intensificado os testes com diferentes matérias graxas e diferentes condições reacionais.

Também foram feitos testes e em uma temperatura de 160 °C, obteve-se os seguintes rendimentos: 32 % sem catalisador (teste em branco); 50 % na presença de alumina dopada com óxido de zinco; 61 % com alumina dopada com óxido de estanho (II); 69 % com óxido de estanho (II); e 74 % com alumina. A **Figura 14** relaciona o rendimento de biodiesel obtido pela esterificação de ácidos graxos com metanol na presença de alumina, óxido de estanho e alumina dopada com estanho. Verifica-se que para os três catalisadores estudados é atingida uma conversão entre 85 % e 90 % após duas horas de reação.^{71,72,73}

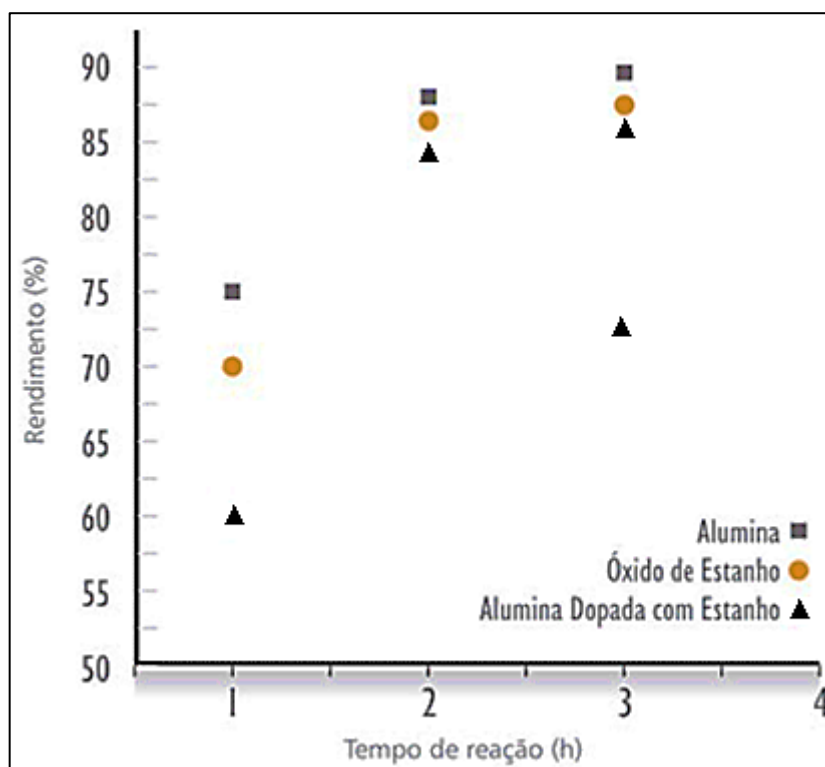


Figura 14 – Rendimento em biodiesel obtido pela esterificação de ácidos graxos com metanol na presença de alumina, óxido de estanho e alumina dopada com estanho em diferentes tempos de reação ⁷¹

Tanto ácidos de Brönsted em meio homogêneo quanto ácidos de Lewis sólidos em sistemas heterogêneos são ativos para promover a reação de esterificação de ácidos graxos com metanol, permitindo a produção de biodiesel a partir de insumos graxos com altos teores de acidez. Com base nestes estudos utilizando o óleo de soja, é interessante o uso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel com matérias primas oleaginosas de alto índice de acidez como a macaúba.

Neste sentido, há vários trabalhos publicados com diferentes tipos de catalisadores heterogêneos, utilizados em diversas matérias-primas em busca de condições mais brandas, redução de resíduos indesejáveis e menor custo.

Ressalta-se um trabalho feito com a comparação de dois catalisadores, Cloreto de cobre (CuCl_2) e Pentóxido de Vanádio (V_2O_5) na presença de óleo de macaúba da polpa e da amêndoa na presença de metanol, a **Tabela 7** demonstra as

proporções utilizadas, as condições e o rendimento dessas reações, demonstrando total êxito na utilização desses catalisadores.

Tabela 7. Proporções e condições dos sistemas reacionais realizados em cloreto de cobre II e pentóxido de vanádio.⁷⁴

Sistema reacional Óleo de Macaúba	IA mg _{KOH} /g _{óleo}	Teor de água Ppm	Proporções em massa			Tempo reacional	Rendimento reacional %	Condições reacionais
			Óleo	Álcool	Catalisador			
Mesocarpo	85,5	2500	1	0,8 (MeOH)	4 % CuCl ₂	1ª etapa 15h 2ª etapa 5h	1ª 91 2ª 99,5	Refluxo Agitação magnética vigorosa 85 °C
Mesocarpo	85,5	2500	1	1,0 (MeOH)	5 % V ₂ O ₅	1ª etapa 20h 2ª etapa 10h	1ª 92,5 2ª 99	

Conforme comentado anteriormente, a catálise heterogênea apresentam boa atividade para as reações de esterificação de ácidos graxos e transesterificação de triglicerídeos utilizando matérias-primas com altos índices de acidez na produção de biodiesel, sem formar sabão, o que pode ser afirmado pelos altos valores de rendimento, porém é importante otimizar o processo, uma vez que foi necessário realizar duas etapas reacionais de longa duração.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram obtidos a partir de fontes comerciais e foram utilizados sem prévio tratamento ou purificação, Os reagentes utilizados estão dispostos conforme a sua utilização, nos tópicos a seguir.

3.1.1 Reagentes para síntese do catalisador:

Cloreto de estanho II ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – P.A., Nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) – P.A., Carbonato de sódio (Na_2CO_3) – P.A., e Amido SOLÚVEL – P.A.,

3.1.2 Reagentes para síntese do biodiesel por catálise híbrida tradicional e Catálise heterogênea:

Ácido sulfúrico (H_2SO_4) – P.A., Metanol (CH_3OH) – P.A., Bicarbonato de sódio (NaHCO_3) – P.A., Hidróxido de potássio (KOH) – P.A., Ácido fosfórico (H_3PO_4) – P.A., Sulfato de Magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) – P.A., Hidróxido de Cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) – P.A., Hexano (C_6H_{14}) – P.A., Terra de infusórios e Nitrogênio líquido (N_2),

3.1.3 Reagentes para índice de acidez:

Tolueno (C_7H_8), - P.A. Isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) – P.A., Biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) – P.A., Fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$) – P.A., Metanol (CH_3OH) – P.A. e Hidróxido de potássio (KOH) P.A.

3.1.4 Reagentes para CLAE (Cromatografia Líquida de alta eficiência):

Metanol (CH_3OH) – HPLC/ACS, Isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) - HPLC/ACS, Hexano (C_6H_{14}) - HPLC/ACS e ésteres de ácidos graxos (palmitato de metila, estearato de metila, oleato de metila e linoleato de metila).

3.1.5 Reagentes para RMN (Ressonância Magnética Nuclear):

Clorofórmio deuterado (CDCl_3) e Tetrametilssilano (TMS) – 99,9%.

3.1.6 Reagentes para caracterização do catalisador

Piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), Isooctano (C_8H_{18}) – P.A., ácido fluorídrico (HF) – P.A., ácido perclórico (HClO_4) – P.A. e ácido nítrico (HNO_3) P.A.

3.2 Óleo de Macaúba

Um volume de 100 litros de óleo de polpa de macaúba foi adquirido da Cooperativa Cooperrriachao, situada na cidade de Mirabela, no estado de Minas Gerais. O óleo foi extraído a partir do processo de prensagem mecânica seguido apenas de filtração para eliminação de resíduos sólidos.

Uma vez que foram detectados pequenos sólidos no óleo de polpa de macaúba adquirido, antes da caracterização e uso nos experimentos o óleo foi submetido ao processo de filtração com papel de filtro qualitativo e submetido à pressão reduzida. Em seguida o óleo foi armazenado dentro de bombonas de 20 litros e mantido em freezer a uma temperatura de aproximadamente $-15\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.1 Caracterização físico-química do óleo de macaúba

3.2.1.1 Índice de acidez

Foi determinado através de uma titulação ácido-base, utilizando como titulante uma solução metanólica de hidróxido de potássio (KOH) previamente padronizada ($0,1\text{ mol L}^{-1}$) com biftalato de potássio, conforme o método AOCS Cd 3d-63. A análise foi realizada em triplicata, diluindo-se 1 g de óleo em 10 g de solução 1:1 de tolueno e isopropanol. O ponto de viragem da titulação foi determinado pelo uso de solução indicadora de fenolftaleína (1% em isopropanol).

Com o volume de titulante gasto para chegar ao ponto de viragem aplica-se a seguinte **Equação 2**:

$$IA = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot C_{\text{KOH}} \cdot 56,1\text{g mol}^{-1}}{m}$$

Onde:

V = volume do titulante

C = Concentração do titulante

m = massa de amostra utilizada.

3.2.1.2 Viscosidade e a densidade

Os parâmetros de viscosidade e densidade à temperatura ambiente foram determinados em um Viscosímetro Stabinger SVM3000 da Anton Paar⁷⁵ por meio do princípio Couette modificado com um tubo externo de rotação rápida e um prumo de medição interno que gira mais lentamente.

A partir de uma única alíquota de 4 ml da amostra, determinou-se a viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e a densidade. Este equipamento de medição única combina a precisão necessária para a ASTM D7042, que é equivalente à ASTM D445 / ISO 12185, e medição do índice de viscosidade de acordo com a ASTM D2270 / ISO 2909.

3.3 Síntese do catalisador

Para a síntese do catalisador (óxido misto de alumínio e estanho), foi utilizado o processo de coprecipitação.⁷⁶ Neste procedimento, o precursor catalítico foi preparado em um balde de aço inox com capacidade para 20 litros, a partir de uma mistura de soluções de água destilada: 2 litros de solução com 300,08 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de alumínio nonahidratado); 4 litros de solução com 45,12 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de estanho II dihidratado); e 4 litros de solução com 372 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3).

Após o preparo das soluções separadamente, despejaram-se simultaneamente as soluções de nitrato de alumínio e cloreto de estanho II no recipiente preenchido previamente com a solução de carbonato de sódio em constante agitação (300 rpm). Passados 30 minutos, desligou-se a agitação e manteve-se em refrigerador por aproximadamente 24 horas. Conforme mostrado na **Figura 15**.

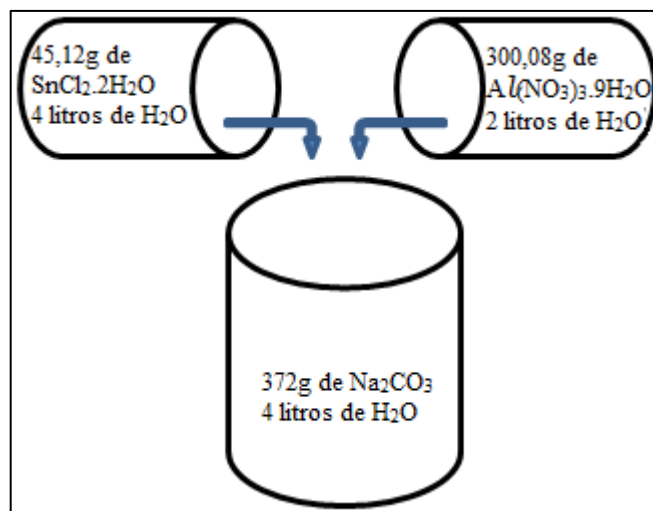


Figura 15. Preparação do precursor catalítico

A proporção das soluções foi definida com base na literatura⁷⁷, onde é utilizado uma razão molar de 20 mols de $\text{Al}(\text{CO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para cada 5 mols de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A mistura foi então mantida por 24 horas em refrigerador a uma temperatura de aproximadamente 5 °C, ocorrendo a formação de um precipitado gelatinoso no fundo do recipiente. Este precipitado foi então filtrado usando papel de filtro qualitativo em funil de buchner à pressão reduzida. Logo após, foram realizadas 7 lavagens deste precipitado com água destilada da seguinte forma: misturou-se um volume de água destilada igual ao volume de precipitado, agitou-se o meio para dispersar o precipitado na água e filtrou-se. Ao final das lavagens o pH do meio estava próximo de 8. O sólido lavado foi colocado na estufa, sem circulação forçada de ar, em temperatura de 120 °C por cerca de 24 horas. Obteve-se um sólido seco na forma de agregados de 2 a 5 cm de tamanho que constitui o precursor do catalisador.

Realizou-se então uma pré-moagem manual com almofariz e pistilo, buscando-se obter partículas menores que 1 milímetro, as quais foram colocadas em moinho de bolas. O moinho de bolas constitui-se de um jarro de cerâmica que gira sobre um rolete numa velocidade de aproximadamente 30 rpm, conforme apresentado na **Figura 16**. Seu preenchimento foi feito com carga de 25 % de partículas a moer e 25 % de bolas de cerâmica (diâmetros de 1,5 cm e 2,5 cm),

restando 50 % de espaço vazios para a movimentação das bolas e sólidos. Foram testados três tempos de moagem: 2,5 h, 5 h e 10 h, a fim de avaliar qual o tempo necessário de moagem para atingir-se uma maior fração em massa com tamanho dos sólidos menor que $< 250 \mu\text{m}$.



Figura 16 – Moinho de bolas, constituído por jarro de cerâmica de 2,5 L, esferas e rolete (esteira).

O material triturado foi classificado por tamanho em peneirador de bancada com peneiras dos seguintes diâmetros: $800 \mu\text{m}$, $400 \mu\text{m}$, $250 \mu\text{m}$, $125 \mu\text{m}$, $56 \mu\text{m}$, e fundo ($0 \mu\text{m}$) conforme apresentado na **Figura 17**. As partículas do peneiramento maiores que $800 \mu\text{m}$ foram trituradas manualmente em almofariz até que seu tamanho fosse menor que $800 \mu\text{m}$, sendo então alimentadas no moinho. As partículas entre 800 e $250 \mu\text{m}$ retornaram ao moinho. As partículas menores que $250 \mu\text{m}$ foram separadas e armazenadas para posterior calcinação.

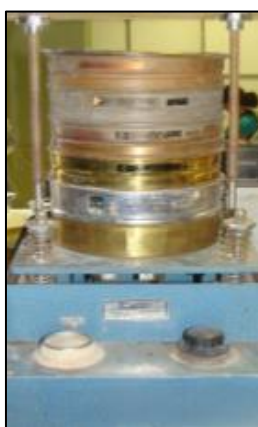


Figura 17 – Peneirador utilizado na separação dos sólidos da moagem

As partículas de catalisador foram lavadas com auxílio de funil e observou-se que o pH da água retirada estava próximo de 8,5, sendo assim, lavou-se o sólido por mais seis vezes e obteve-se um pH próximo de 8, as partículas foram novamente secas a 120°, moídas e peneiradas.

Com partículas com pH corrigido e no tamanho adequado, foram calcinadas em forno tubular EDG10P-S (**Figura 18**) com aquecimento de 10 °C por minuto, até atingir a temperatura máxima de 600° e assim permanecer por 4 horas, as partículas calcinadas após resfriamento a temperatura ambiente, foram peneiradas novamente a 250 µm para retirar grumos formados após resfriamento do material. Este material particulado constitui o catalisador de oxido misto de alumina e estanho.



Figura 18 – Forno tubular utilizado para calcinar os sólidos finos do precursor catalítico.

Após todos os processos, foi verificado que cada quantidade descrita na síntese do catalisador, gerou aproximadamente 90 g de catalisador em pó, representando um rendimento de cerca de 13%.

Como foi observado que o catalisador obtido após a calcinação formava sabão ao entrar em contato com o óleo de macaúba não refinado, optou-se por fazer novas lavagens do catalisador. Lavou-se o catalisador com água destilada aquecida a 60 °C até redução do pH da água de lavagem à valores próximos de 7,5.

Por fim as partículas do catalisador foram novamente secas a 120° C e peneiradas novamente em peneira de 250 µm.

3.3.1. Preparação dos Pellets do Catalisador

Para futuros testes em reator tubular de leito fixo, parte do catalisador sintetizado foi colocado na forma de pellets, para ficar retido na tela situada na extremidade inferior do reator. Foram avaliadas três composições para a pasta (composta pelo catalisador em pó, amido e água) que foi extrusada para obter os pellets. O critério avaliado para definir a melhor composição desta pasta foi a retenção de forma, resistência ao atrito e área superficial do pellet final.

As etapas envolvidas no preparo dos pellets foram as seguintes:

- teste de absorção de água da mistura (catalisador em pó e amido);
- preparação da pasta e extrusão;
- secagem dos pellets
- calcinação dos pellets
- avaliação das características dos pellets (retenção de forma, resistência ao atrito e área superficial específica).

3.3.1.1. Teste de absorção de água

Foram realizados testes de absorção de água com amido em pequenas amostras do catalisador, a fim de estabelecer qual a quantidade aproximada de água seria utilizada em cada um dos três testes de extrusão realizados.

Três amostras com 10 g de catalisador em pó foram separadas. Em seguida foram misturadas com 0,1, 0,25 e 0,5 g de amido solúvel (proporções de 1, 2,5 e 5 %) e colocadas em placas de petri de vidro, conforme **Figura 19**.

A cada porção foi adicionada água destilada de forma lenta com constante mistura manual. Notou-se que a mistura liberou bastante calor durante a mistura com a água. A água deve ser adicionada lentamente para não passar o ponto de consistência adequada da pasta, que deve ser bem homogênea, ou seja, com a água distribuída uniformemente nos sólidos e sem grumos, e com boa manutenção da forma (consistência). Para avaliar a manutenção da forma, fez-se uma bolinha da mistura com a mão que foi partida em duas partes novamente com a mão. Quando foi atingida a consistência ideal, o material partiu-se em dois sem desagregar-se em

vários pedaços e sem esticar demais, ou seja, nem muito seco e nem muito molhado.

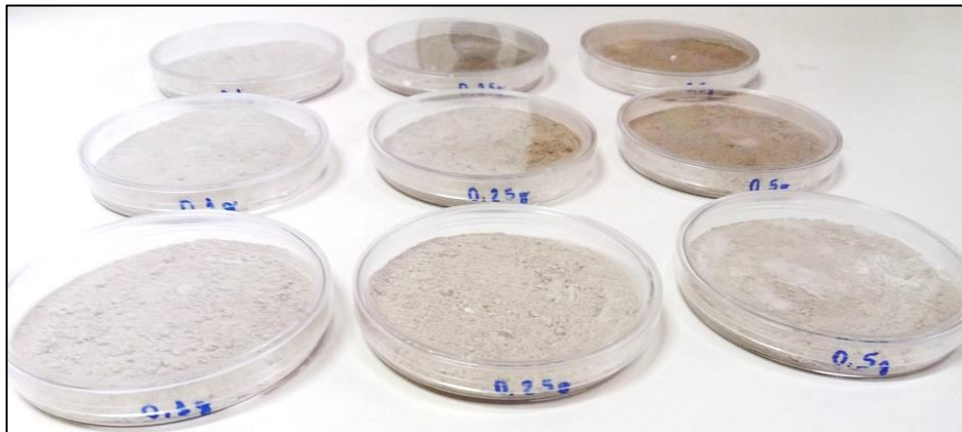


Figura 19 – Placas de petri com a mistura (amido e catalisador) para o teste de absorção, as massas descritas nas placas são de amido feitas em triplicata.

3.3.1.2. *Preparação da pasta de catalisador e extrusão dos pellets*

Determinadas as quantidades aproximadas de água (média da triplicata) para cada uma das três composições da pasta, partiu-se para o teste de extrusão com cada composição diferente.

Para completar a síntese do catalisador, deixando-o no formato desejado (pellets), utilizou-se as 3 misturas de catalisador e amido homogeneizados processando um de cada vez em equipamento extrusor da marca Bonnot (**Figura 20a**) em molde de 2 mm de diâmetro, a mistura é então passada três vezes pela extrusora para assim, obter uma melhor consistência dos pellets, no terceiro processamento inicia-se o corte dos pellets com dimensão de aproximadamente 1 cm (**Figura 20b**) que devem ser secos em estufa a 110 °C por 24 horas e então direcionados ao forno tubular para calcinação.



Figura 20 – (a) Extrusora para obtenção dos pellets do catalisador, (b) Extrusão da pasta do catalisador utilizando molde de 2 mm de diâmetro

3.3.1.3. Calcinação dos pellets

Os pellets secos foram calcinados a 600 °C durante 4 horas em forno tubular. Ao término das 4 horas de calcinação, obteve-se o catalisador no formato de pellets com cerca de 1 cm de comprimento e 2 mm de diâmetro, cujo aspecto pode ser visualizado na **Figura 20 (b)**.

A partir destes testes realiza-se algumas caracterizações e define-se qual a melhor proporção de amido para gerar pellets que sejam bastante ativos e resistentes e qual a média de água utilizada para preparação de uma porção maior de pellets. Na **Figura 21** é possível verificar as etapas do catalisador.

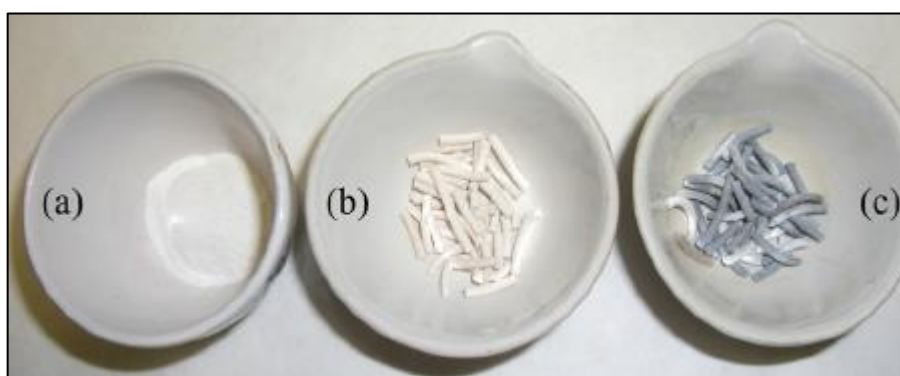


Figura 21 – Preparação dos pellets dos óxidos mistos para serem utilizados no reator de leito fixo: (a) Pó fino calcinado; (B) Pellets após extrusão e antes da calcinação; e (c) pellets após a calcinação e pronto para uso no reator tubular.

3.3.2 Caracterização do catalisador

3.3.2.1 Catalisador na forma de sólidos em pó

A seguir são apresentadas as condições utilizadas para as técnicas de análise utilizadas para a caracterização do catalisador em pó sintetizado de óxido misto de alumínio e estanho.

a. Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

Uma amostra do catalisador em pó com diâmetro menor que 200 μm calcinado a 600 $^{\circ}\text{C}$, foi submetida a um pré tratamento a 150 $^{\circ}\text{C}$ por 3 h sob vácuo para retirar toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material, assim determinou-se o volume de gás adsorvido (V_m) em função da pressão relativa, volume e diâmetro dos poros e área superficial, a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . Estas isotermas foram obtidas em um equipamento Nova 2000e da Quantachrome, a partir de 0,2 g de amostra do catalisador. O método de cálculo utilizado foi o método BET (Braunauer, Emmet e Teller) de cinco pontos, com os dados desta análise é possível identificar o tipo de poro segundo os diâmetros apresentados na **Tabela 8**:

Tabela 8. Classificação dos tamanhos dos poros

TIPOS DE POROS (IUPAC)		
	Nm	Å
Microporos	< 2	< 20
Mesoporos	2 – 50	20 – 500
Macroporos	> 50	> 500

1 nanometro (nm) = 10 angstroms (Å)

De acordo com a IUPAC as isotermas possuem seis tipos de classificações,⁷⁸ variando em função do efeito do tamanho do poro sobre a adsorção/dessorção física de gases (**Figura 22**).

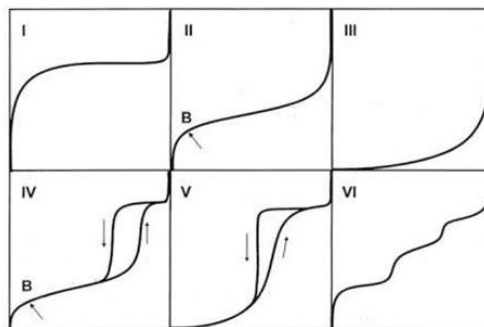


Figura 22 – Classificação de isotermas de acordo com a IUPAC, onde B é o ponto de inflexão da isoterma

b. Sítios Ácidos

b₁ Termodessorção Programada de Amônia e Piridina

Análise de termodessorção programada de amônia (TPD-NH₃ – Temperature Programmed Desorption Ammonia), obtidas utilizando-se o equipamento CHEMBET-3000, comparando com uma termodessorção (TPD) de Piridina, onde as amostras foram depositadas em 3 cadinhos de platina e colocadas em prato de porcelana, o qual foi inserido em reator de vidro, adaptado a um forno tubular (Termolyne, modelo F21100). Os catalisadores em pó foram secos em atmosfera de N₂ (100 mL.Min⁻¹ a 300 °C por 1 h e em seguida foram resfriados a 120 °C, Mantendo essa temperatura, foi permitida a passagem de N₂ no sistema contendo piridina por mais 1 h. Após adsorção da piridina, a temperatura foi mantida a 120 °C com o fluxo de N₂ por mais 1 h para remover o excesso de piridina fisicamente adsorvida na superfície dos materiais.⁷⁹

B₂. Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Utilizou-se um equipamento da Bruker modelo Equinox 55 para a obtenção do espectro de infravermelho, a fim de identificar os grupos funcionais presentes, acondicionando a amostra na forma de pastilhas de KBr usando um detector de sulfato de triglicina deuterada (DTGS). Cada espectro de transformada de Fourier (FT-IR – Fourier Transform Infrared spectroscopy) corresponde à média de 32 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹. A faixa espectral foi de 4000 - 400 cm⁻¹.

3.3.2.1 Catalisador na forma de sólidos em pellets

a. Avaliação da estrutura

De forma visual foi verificado a resistência dos pellets e pressionando manualmente com os dedos de forma que não quebrem os desfaçam facilmente, também foi feito o teste na presença de água, intencionando que o mesmo não dissolva na presença deste solvente.

b. Teste de atrito e abrasão

O teste de atrito e abrasão foi realizado conforme a norma ASTM D4058 – 96 (2011) em dispositivo cilíndrico conforme **Figura 23** com o auxílio de uma esteira para rotação, com o intuito de quantizar a massa de partículas dos sólidos (pellets) que devido ao atrito, colisão entre as partículas ou impacto e abrasão são quebradas em tamanhos menores que 820 μm , ocasionando perda após o peneiramento.

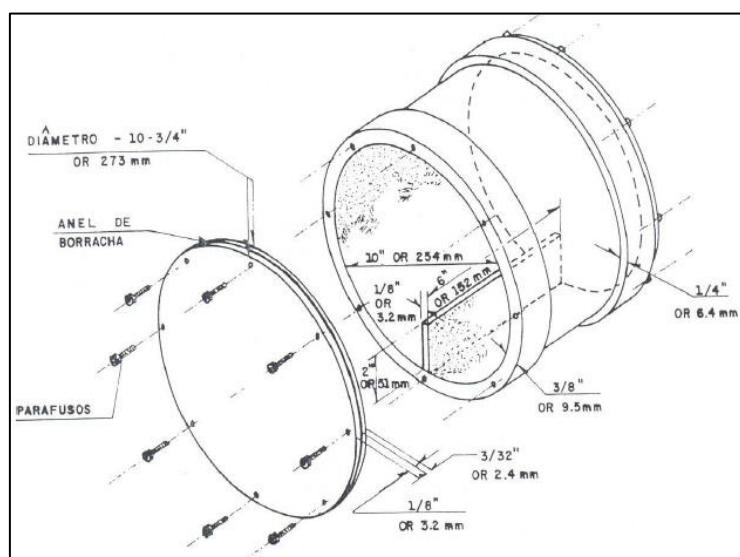


Figura 23 – Dispositivo empregado na determinação das resistências ao atrito, colisão, impacto e abrasão de materiais moldados.⁸⁰

c. Porosidade “Bulk”

É a razão entre o volume que pode ser ocupado pelos poros de um material e o volume total do material. Para determinação da porosidade “bulk” utilizou-se um solvente (isooctano) para preenchimento dos poros do catalisador, sejam eles

hidrofóbicos ou hidrofílicos, este método foi adaptado para determinar a porosidade pela razão entre o volume de poros dos “pellets” e o volume total dos poros mais os sólidos dos “pellets”. O solvente foi escolhido pelo tamanho da molécula e com base na baixa tensão superficial apresentada.⁸¹

Uma massa de cerca de 100 g dos “pellets”, previamente secos em estufa à 120 °C e resfriados em dessecador, foi medido e separado num recipiente fechado. Colocou-se cerca de 100 mL de isooctano, cuja massa foi medida em balança analítica, numa proveta de 250 mL e, com o auxílio de um funil, os “pellets” foram adicionados à proveta, lentamente para que o solvente penetrasse nos poros dos “pellets”. Após, realizou-se a leitura do volume total (“pellets” mais solvente) na proveta. Num funil de filtração realizou-se a separação do isooctano dos “pellets” adicionados à proveta, e deixou-se escorrer o solvente dos “pellets” por 40 segundos. Então, a massa dos “pellets” molhados com solvente foi medida em balança. O volume do solvente retido nos poros é a diferença entre a massa de “pellets” molhado e a massa seca inicial dos “pellets”. Conhecendo-se a densidade do solvente, determina-se o volume dos poros preenchidos pelo mesmo, e por fim calcula-se a porosidade aparente, como demonstrado na seguinte **Equação 3**:

$$\emptyset = \frac{V_p}{V_{cat}} \quad (3)$$

Onde: \emptyset é a porosidade bulk, V_p é o volume de isooctano ocupado nos poros dos pellets e V_{cat} é o volume total dos pellets.

d. Porosidade Aparente do Leito

A porosidade foi determina também para os “pellets” de modo geral a preencher o leito total do reator que possui volume de 4.500 mL, adicionou-se ao volume total de pellets (2.320 mL), 50% de pérolas de vidro divididas em, diâmetro de 3 mm (1.010 mL) e 5 mm (150 mL) em uma mistura uniforme para alcançar maior ocupação do leito, utilizando-se uma proveta graduada de 2000 mL e o solvente isooctano com densidade de 0,688 g mL⁻¹.

e. Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

As análises de porosidade, tamanhos de poros e área superficial específica foram feitas no Centro de Revestimentos Cerâmicos em São Paulo (CRC) para três amostras de pellets de alumina dopada com estanho que foram extrudidos com 1, 2,5 e 5% de amido e após calcinadas para eliminação desse amido. Suas isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Nova 2000e da Quantachrome. A amostra foi submetida a um pré tratamento a 150°C por 3 h sob vácuo para retirar toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Em seguida, foi caracterizada através de isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

3.4 Síntese e caracterização do biodiesel

3.4.1 Reação de esterificação e transesterificação por catálise heterogênea

Para a produção de biodiesel usando como catalisador alumina dopada com estanho, foi utilizado um reator do tipo Paar serie 4545, com capacidade de 100 mL com controle de temperatura e agitação, conforme **Figura 24**, esta escolha está relacionada com a facilidade de operação utilizando matérias primas líquidas e catalisadores heterogêneos.⁷⁸



Figura 24 –Reator do tipo Paar série 4545

Para a reação foi adicionado o catalisador, o metanol e o óleo conforme a relação molar desejada, com os valores estipulados, o reator é então fechado.

Quando a temperatura foi atingida contabilizou-se o tempo de reação até atingir o patamar desejado e assim é feito o controle do tempo de reação. A separação das fases biodiesel/matéria-prima não reagida e a do álcool/glicerina é feita usando centrífuga com posterior separação de fases e retirada do biodiesel, parte menos densa.

O reator tubular foi parcialmente preenchido com 10g de óleo de macaúba, 0,1 g de catalisador em pó seco (1%), e metanol seguindo as diferentes proporções molares de óleo/metanol desejadas, sendo controlado em diferentes patamares de temperatura. A temperatura no sistema foi monitorada e controlada a partir do termopar acoplado ao reator, a pressão também foi monitorada em manômetro acoplado ao reator. Após o sistema resfriar recolhe-se o produto, em centrífuga separa-se o biodiesel (menos denso) do catalisador, glicerina e água, o produto é passado por um filtro de membrana na certeza que não terá resquícios sólidos. Com um sistema de vácuo o produto é seco e armazenado para as análises desejadas.

As reações de metanólise do óleo de polpa de macaúba no reator foram realizadas em diferentes condições reacionais a fim de avaliar a influência dos diferentes parâmetros no sistema, conforme ilustrado na seguinte **Tabela 9**.

Tabela 9. Condições reacionais da metanólise do óleo de polpa de macaúba no reator Paar.

Reação	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Proporção Metanol / Óleo
1	1	140	3:1
2	3	140	3:1
3	1	140	6:1
4	3	140	6:1
5	1	180	3:1
6	3	180	3:1
7	1	180	6:1
8	3	180	6:1
9	9*	180	6:1

*O tempo de 9 h totaliza o tempo de três reações sucessivas, cada uma de 3 h.

Com o intuito de se obter 100% de biodiesel utilizou-se as mesmas condições da reação número **8** descrita na **Tabela 9** e realizou-se uma reação número **9**, mantendo o catalisador fixo e alimentando-se novamente com metanol. Após cada ciclo de 3 horas uma pequena amostra foi retirada e realizada análise de índice de acidez, a fim de verificar a redução do teor de ácidos graxos livres.

3.5 Quantificação do Biodiesel

As técnicas de análise a seguir foram utilizadas para determinar o teor de biodiesel na mistura reacional durante as diferentes condições reacionais utilizadas na planta piloto com o catalisador de óxido misto de alumínio e estanho.

3.5.1. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ¹H)

A análise de ressonância magnética nuclear foi realizada no espectrômetro EFT Anasazi 1,40 T (60 MHz para hidrogênio). As análises foram feitas em sondas de vidro de 5 mm de diâmetro, específicas para o equipamento, utilizando-se 0,5 mL de amostra e duas gotas de TMS (tetrametilsilano) como padrão interno. Não foi necessária a utilização de solvente. O tempo de reciclo utilizado foi de 20 s, tendo sido adquiridos 12 scans.

Para tratamento dos dados obtidos na análise foi utilizado o software MestReNova.

Para identificar os picos, qualitativamente, os espectros de RMN ¹H foram previamente tituladas e analisados segundo metodologia da literatura⁸², para tal foi tomado o pico do TMS como referência, com deslocamento químico δ em 0,0 ppm, e usando os deslocamentos de 4,10 a 4,42 ppm, referente ao deslocamento do hidrogênio terminal do glicerol, e do deslocamento de 5,40 ppm, aproximadamente, referente ao hidrogênio interno da glicerina mais os hidrogênios olefínicos. Para o éster produzido, observa-se uma diminuição no pico com deslocamento δ de 5,40 ppm e o desaparecimento dos deslocamentos químicos δ entre 4,10 a 4,42 ppm, devido a retirada da glicerina pelo processo de transesterificação, e o aparecimento do pico com deslocamento δ em 3,67 ppm referente aos hidrogênios da metoxila e

em 11 ppm referente ao hidrogênio ácido ligado a hidroxila da carbonila do metiléster formado.^{83,84}

3.5.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para caracterizar o biodiesel produzido, realizou-se ensaios de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), esta análise foi realizada em cromatógrafo CTO-20A da Shimadzu com detector UV-VIS em 205 nm, coluna Shim-Pack VP-ODS (C18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno). Inicialmente foi injetado as amostras puras dos principais ésteres de ácido graxo encontrados no biodiesel de macaúba segundo a literatura, utilizou-se então o método proposto por Myller e colaboradores, utilizado para determinar de forma simultânea e qualitativa a presença de triacilglicerídeos, diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos e ésteres metílicos oriundos de ácidos graxos. As análises foram realizadas a 40 °C por 23 min usando gradiente de metanol (MeOH) e 2-propanol-hexano 5:4 (v/v) (PrHex), no seguinte esquema: 100% de MeOH em 0 min, 50% de MeOH e 50% de PrHex em 10 min mantido com eluição isocrática por 13 min, obtendo os cromatogramas e identificando a área e presença de cada substância encontrada.⁸⁵

3.5.3. Índice de Acidez (IA)

Esta análise foi feita de forma qualitativa conforme norma para óleos e gorduras indicada no item **3.2.1.1**, tendo a amostra um teor de ácidos graxos livres alto, após as reações de síntese no reator, foi retirada uma alíquota da amostra e verificado o quanto foi reduzido desses ácidos graxos livres que foram esterificados e possivelmente convertidos em ésteres metílicos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização físico-química do óleo de macaúba

Os valores de viscosidade e densidade do óleo de macaúba (**Tabela 10**), estão dentro dos valores esperados, já o elevado valor de ácidos graxos livres (68,83 mg_{KOH}/g_{óleo}) é consequência da heterogeneidade do fruto no momento da colheita, contato com microorganismos no momento da queda no chão, como também os métodos de extração e armazenamento do mesmo, para esta propriedade a literatura disponibiliza valores que vão de 0,3 mg_{KOH}/g_{óleo} (análise do óleo extraído de um único fruto com boa maturação retirado da palmeira sem contato com o chão) a 112 mg_{KOH}/g_{óleo} (Iha, O. K. - 2014), normalmente os óleos extraídos sem nenhuma seleção do fruto e misturados em grande quantidade apresentam mais de 50 mg_{KOH}/g_{óleo}, este é o caso do óleo adquirido e utilizado para este trabalho.

Tabela 10. Características físico-química do óleo de macaúba

Propriedade	Valor
Índice de acidez	68,83 mg _{KOH} /g _{óleo}
Viscosidade	0,464 cm ² /s
Densidade 20 °C:	0,895g/cm ³

Estas características analisadas do óleo utilizado estão dentro do previsto pela literatura, com um alto valor de ácidos graxos livres, favorecendo a reação de catálise heterogênea.

4.2 Caracterização do catalisador em pó

4.2.1 Isoterma de adsorção/dessorção de Nitrogênio

De acordo com a classificação de isotermas propostas por BET, o catalisador analisado apresenta isoterma do tipo III, demonstrada na **Figura 25**, demonstra que a isoterma surge quando as moléculas de gás tem maior afinidade uma pelas outras do que pelo adsorvente.

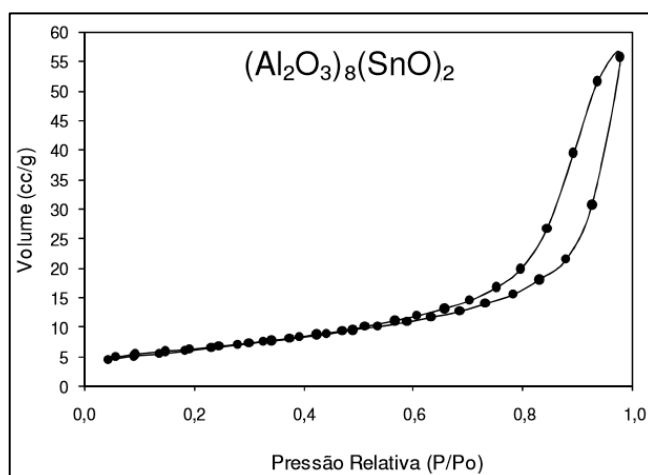


Figura 25 – Isoterma de adsorção de Nitrogênio do catalisador em pó

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido, assim o essa isoterma do tipo III é ocasionada pela fraca interação entre gás e sólido, onde os interstícios entre as partículas formam canais microporosos / mesoporosos explicados pela estereose, onde a adsorção de nitrogênio vai por um caminho de maior pressão diferente da dessorção onde ocorre uma redução da pressão relativa.

A **Tabela 11** apresenta os valores de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros.

Tabela 11. Resultado da Isoterma de adsorção de Nitrogênio do catalisador em pó

Catalisador em pó $(Al_2O_3)_4(SnO)$	Valor
Tipo de Isoterma	III
Área superficial	23.517 m ² /g
Volume dos poros	0.107 cc/g
Diâmetro médio de poros	16.926 Å

Conforme parâmetros da IUPAC, análise do diâmetro dos poros do catalisador permite considerar a sua estrutura como microporosa, pois no sistema as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido.

4.2.2 Distribuição granulométrica do catalisador em pó

Os sólidos resultantes da moagem foram peneirados em peneiras com os seguintes diâmetros: 800 μm , 400 μm , 250 μm , 125 μm , 56 μm e fundo (0 μm), as quais estão dispostas sobre uma mesa vibratória para realizar o peneiramento dos sólidos carregados na peneira inicial de maior abertura. A distribuição granulométrica é a representação gráfica das porcentagens mássicas dos sólidos retidos em cada peneira pelo diâmetro da peneira correspondente, começando na peneira de maior abertura (800 μm) até a menor.

A **Figura 26** apresenta a distribuição granulométrica dos sólidos após diferentes tempos de moagem do precursor catalítico de $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{SnO})$. Após 2,5 h de moagem o teor de sólidos com tamanho menor que 250 μm foi de 14 % (m m⁻¹), enquanto que para 5 h de moagem foi de 70 % (m m⁻¹), e para 10 h foi cerca de 77 % (m m⁻¹). Após um tempo de 10 h de moagem houve diminuição do teor de sólidos de tamanho superior a 400 μm , aumentando o teor de sólidos retido na peneira de 125 μm , entretanto começou a haver compactação de sólidos nas paredes do barril formando aglomerados e diminuindo o teor de sólidos mais finos (teor de sólidos com diâmetros menores que 125 μm). Desta forma, optou-se por utilizar um tempo de 5 h de moagem que apresentou uma boa redução de tamanho.

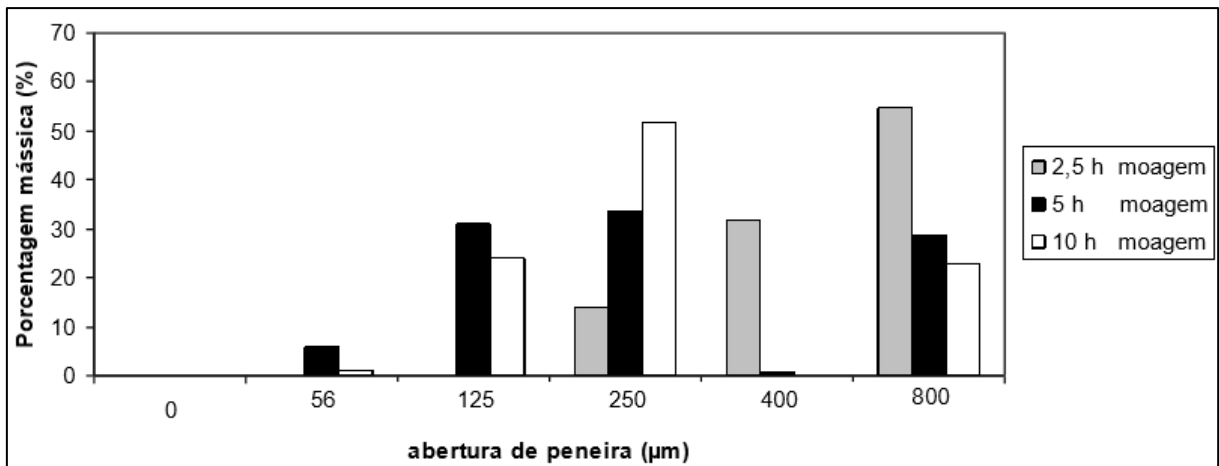


Figura 26 – Distribuição granulométrica dos sólidos do precursor de $(Al_2O_3)_4(SnO)$ após moagem em moinho de bolas de 2,5 L

4.2.3 Termodessorção Programada de Amônia e Piridina

A análise de IV do catalisador tratado com piridina, apresenta na região entre 4000 e 3000 cm^{-1} uma larga banda que pode ser associada aos estiramentos do tipo de ligação de hidrogênio. Estes estiramentos podem ser associados no material à presença de água adsorvida, assim como à presença da piridina livre. As interações da água com o grupo amina resultam na banda observada na **Figura 27**.

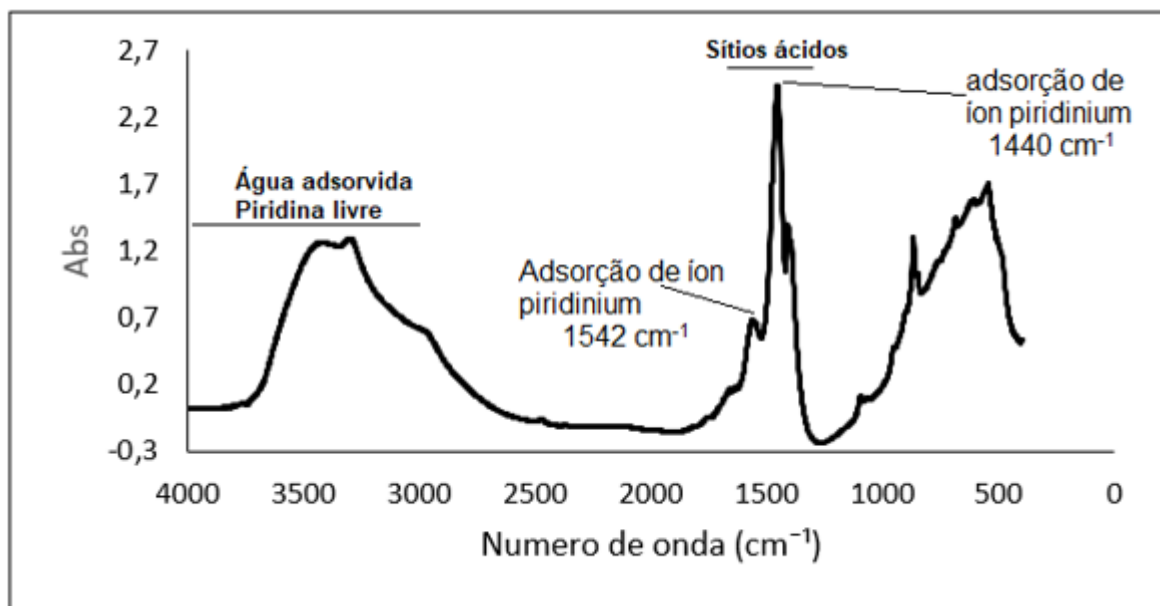


Figura 27 – Infravermelho do catalisador tratado com piridina

Analisando a região entre 1650 e 1400 cm^{-1} , onde são encontrados os sítios ácidos de Lewis e Brønsted, verifica-se a presença de acidez de Lewis elevada, indicada pela banda de adsorção de íon piridinium a 1440 cm^{-1} e na banda de 1542 cm^{-1} sítios ácidos de Brønsted fracos. É importante ressaltar que a amostra preparada por impregnação seguida por tratamento com H_2 apresentou uma quantidade muito menor de sítios de Brønsted e predominância de sítios de Lewis.

4.3 Preparação do catalisador em pellets

4.3.1 Teste de absorção de água

A **Tabela 12** apresenta os teores de água utilizada nos testes de absorção realizados até atingir-se a consistência adequada da pasta para a posterior extrusão. A consistência da pasta foi avaliada manualmente através da formação de bolinhas da pasta e posterior ruptura destas bolinhas.

Tabela 12. Resultados dos testes de absorção de água pelas pastas.

Amostra	Concentração	Catalisador (g)	Amido (g)	Água (cm^3)
1	1 %	10	0,1	4,6
2	2,5 %	10	0,25	4,3
3	5%	10	0,5	4,6

Observa-se que a quantidade de água utilizada não segue um padrão definido para a quantidade de amido utilizado.

4.3.2 Avaliação da estrutura

Preparou-se uma pasta a partir de 300 g de catalisador nas três diferentes composições do teste de absorção e em seguida foi realizada a extrusão. Os pellets secos e calcinados tiveram a sua estrutura física avaliada de forma manual, pressionando com o dedo polegar e dedo indicador o pellet na vertical. Todas as três composições testadas para a pasta de catalisador forneceram pellets com boa manutenção de forma e resistência à compressão manual.

4.3.3 Testes de abrasão e atrito

Conforme **Tabela 13**, no teste de resistência mecânica as amostras 1 e 2 se mostraram mais resistentes, simulando menor perda de catalisador durante a reação.

Tabela 13. Resultado do teste de resistência mecânica

Amostra	Teor de amido	Catalisador (g)	Após a abrasão	Perda (%)
1	1 %	100,01	98,38	1,62
2	2,5 %	100,04	98,17	1,86
3	5%	100,04	93,83	6,21

Diante dos dados, utilizou-se a amostra 2 como padrão de composição da pasta para o preparo dos pellets do óxido misto de alumínio e estanho a ser utilizado como leito catalítico do reator.

4.4 Caracterização do catalisador em pellets

4.4.1 Porosidade Bulk

A porosidade foi determinada utilizando-se uma proveta graduada de 250 mL e o solvente isooctano com densidade de 0,688 g mL⁻¹. Os dados utilizados para o cálculo da porosidade estão relacionados na **Tabela 14**. Utilizou-se um volume inicial de isooctano suficiente para realizar a imersão completa dos “pellets” após sua adição na proveta.

Tabela 14. Porosidade Bulk dos pellets

Massa de pellets secos (g)	Volume de isooctano (mL)	Volume dos “pellets” mais isooctano (mL)	Massa de pellets com isooctano retido (g)	Volume de Isooctano retido (mL) d = 0,688 g/mL	Volume total dos “pellets” (mL)	Porosidade Bulk $(V_{\text{poros}}) / (V_{\text{pellets}})$
100,41	66,86	107	111	34,94	75,08	0,465

Os poros dos pellets são formados pela calcinação do amido e pela eliminação da água entre as partículas sólidas, quanto mais amido adiciona-se a pasta antes da extrusão, maior a porosidade e conseqüentemente menos resistentes são os pellets.

4.4.2 Porosidade Aparente

Os dados utilizados para o cálculo da porosidade estão relacionados na **Tabela 15**. Utilizou-se um volume de isooctano pequeno, sendo necessário a realização várias imersões dos “pellets” após sua adição na proveta determinando a porosidade parcial e ao final, sendo possível determinar a porosidade aparente total do leito.

Tabela 15. Porosidade aparente para preenchimento do leito

Medição	Volume de isooctano (mL)	Volume aparente dos pellets mais pérolas (mL)	Volume dos pellets mais pérolas mais o isooctano (mL)	Volume ocupado pelo leito (mL)	Volume vazio (mL)
1	800	1440	1530	730	710
2	645	1110	1205	560	550
3	520	930	990	470	460
4	425	740	800	375	365
Total	2.390	4.220	4.525	4.220	2.085

Com base nos dados da **Tabela 15** e com o uso da **Equação 5** foi possível determinar a porosidade aparente do leito (pellets mais pérolas de vidro) igual a 0,4941 ml.

O reator de leito fixo previsto como perspectiva possui um volume total de 4.500 mL, o volume aparente para preenchimento com todos os pellets e pérolas é igual a 4.220 mL. O volume que será ocupado com o óleo de macaúba e com o metanol é igual a 2.085 mL nas proporções desejadas a interagirem com o catalisador para a produção de biodiesel.

4.4.3 Isoterma de adsorção/dessorção de Nitrogênio

Os resultados das análises de porosidade, tamanhos de poros e área superficial específica da amostra de pellets moldado com 2,5 % de amido, são apresentados na **Tabela 16**.

Tabela 16. Resultados da análise de adsorção de nitrogênio dos pellets do catalisador de óxido misto de alumínio e estanho $(Al_2O_3)_4(SnO)$.

Catalisador em pellets	Valor
Tipo de Isoterma	III
Área superficial	4,7 m ² /g
Volume dos poros	0,00638 cm ³ /g
Diâmetro médio de poros	27,17 Å

A análise do diâmetro dos poros do catalisador permite identificar os pellets com estrutura mesoporosa.

4.5 Caracterização do biodiesel

4.5.1 Síntese do biodiesel de óleo de macaúba em bancada com catalisador homogêneo

Obteve-se um biodiesel de macaúba padrão (aproximadamente 100 %) para as análises de CLAE e RMN, por intermédio da catálise homogênea pelo processo de catálise híbrida, partindo da amostra com elevado índice de acidez (68,83 mg_{KOH}/g_{óleo}) foi realizado três esterificações com H₂SO₄ e duas transesterificações com KOH, o processo se mostrou eficaz e alcançou um biodiesel de qualidade, conforme **Tabela 17**.

Tabela 17. Características do biodiesel de macaúba

Propriedades	Resultado
Índice de acidez	0,48 mgKOH/góleo
Viscosidade	0,481 cm ² /s
Densidade 20 °C:	0,875g/cm ³

As análises feitas do biodiesel pelo processo híbrido se mostram dentro das normas da ANP, mas o processo de purificação se mostrou complicado ao separar os ésteres, triacilglicerídeos, excesso de metanol, catalisador e água. Foi formado emulsões principalmente após a primeira esterificação, dificultando a decantação, atribuiu-se tal incidência pelo elevado número de ácidos graxos saturados.

Para efeito de comparação foi feito o cromatograma do óleo de macaúba, do produto da reação de esterificação, do biodiesel e do ácido graxo. Para ilustrar a presença de todas as regiões no cromatograma, foi feito uma blenda com 50% óleo de macaúba e 50% biodiesel, conforme **Figura 28**:

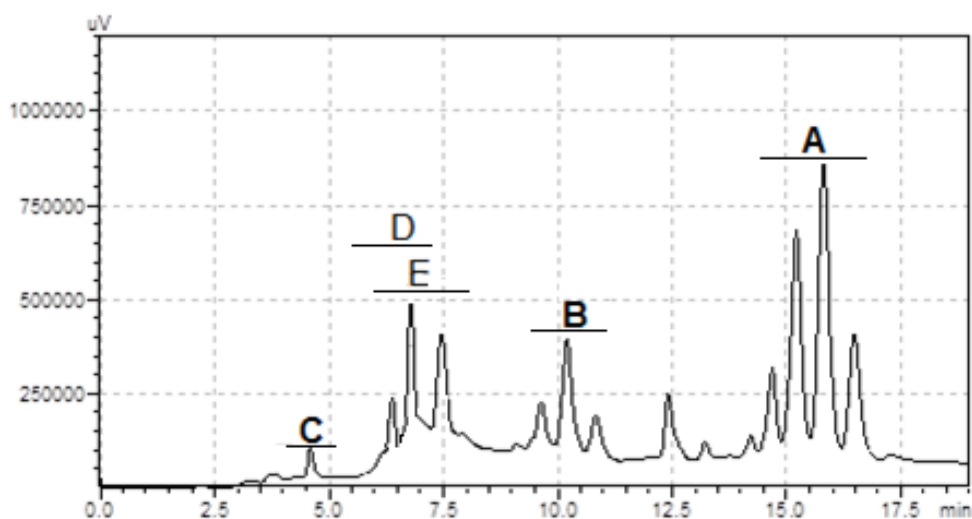


Figura 28 – Cromatograma da blenda – Óleo de macaúba e biodiesel

Conforme comparação de todas as etapas realizadas até obtenção deste Biodiesel, as regiões destacadas possivelmente são:

A – Triacilglicerídeos

B – Diacilglicerídeos

C – Monoacilglicerídeos

D – Ácidos graxos livres

E – Ésteres metílicos

É perceptível que as regiões D e E se sobrepõe dificultando a análise de conversão por área, mas as definições foram bastante úteis principalmente quando acompanhadas das análises de índice de acidez, demonstrando a conversão destes ácidos graxos livres em ésteres.

4.5.2 Síntese do biodiesel de óleo de macaúba com catalisador heterogêneo

Com o catalisador sintetizado e utilização de reator paar (reator agitado em batelada) utilizou-se 1% de catalisador para a massa do óleo, com as análises de RMN e CLAE foi possível demonstrar eficiência na atividade do catalisador na reação de esterificação e transesterificação.

Conforme as **figuras 29 e 30** e com base nas áreas do glicerol no óleo e da metila do éster no biodiesel foi possível calcular a conversão.

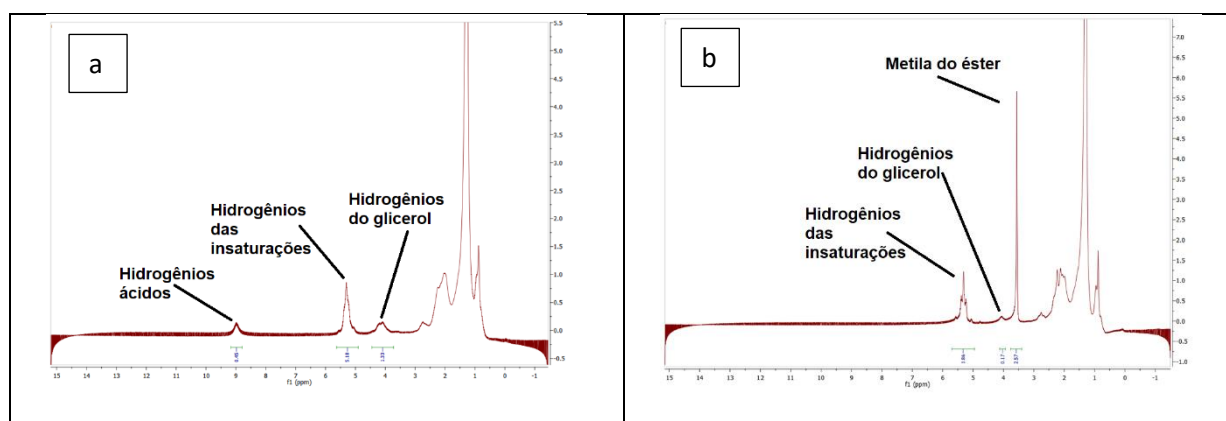


Figura 29 – Espectro de RMN¹ de 60 MHz do óleo de macaúba (a) e biodiesel da amostra 9 (b).

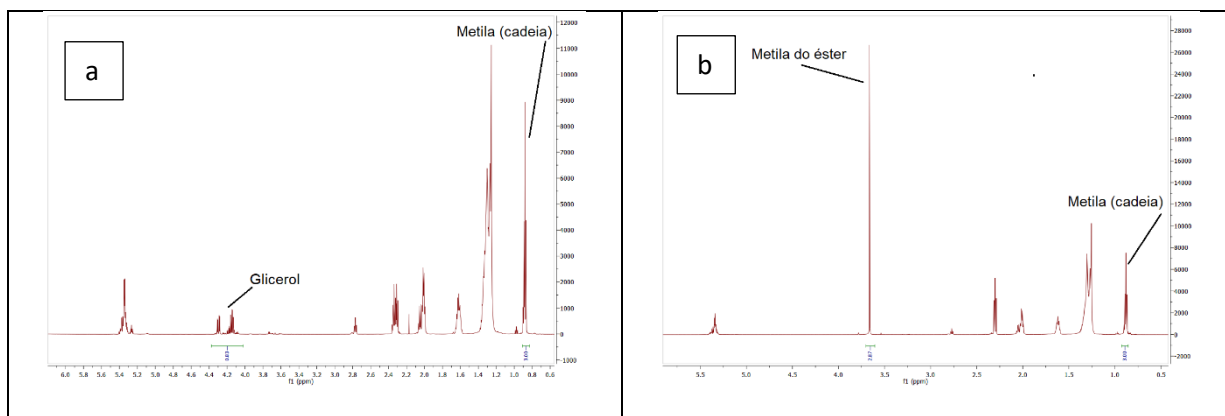


Figura 30 – Espectro de RMN¹ de 600 MHz do óleo de macaúba (a) e biodiesel da amostra 9 (b).

Com base nas integrais das áreas das ressonâncias de hidrogênio (RMN ¹H), após normalizar o pico do TMS em 0 ppm, foi possível determinar a conversão da reação, demonstrados na **Tabela 18** determinados com adaptação da literatura.⁸⁶

As áreas foram integradas e normalizadas para o óleo e para o produto obtido (éster) em cima do pico da metila da cadeia graxa.

A normalização para o éster foi de $(A/5)/(B/9)$, onde A é a área de hidrogênios internos do glicerol e B é a área da metila graxa, a divisão da área por 5 e por 9 foi feita com base na quantidade de hidrogênios presentes na área destaca, já a normalização para o éster foi de $(A/5)/(B/3)$.

Assim, a conversão é dada por $[(A_i - A_f)/A_f]$, onde A_i é a área inicial e A_f é a área final.

A partir das análises com RMN H¹ de 60 MHz foi possível calcular o rendimento uma vez que não é usado solvente deuteroado ficando visível os hidrogênios ácidos, possibilitando o cálculo de conversão e seletividade aplicados a Equação 4:

$$\text{Rendimento} = \text{Conversão} \times \text{Seletividade}^{86} \quad (4)$$

Tabela 18. Rendimento em biodiesel a partir das análises de RMN H¹ 60 MHz

Amostra	Tempo (h)	T (°C)	Razão molar Metanol / Óleo	Índice de Acidez (mg KOH/g _{Amostra})	Conversão Hidrogênio ácido (%)	Conversão Hidrogênio do glicerol (%)	Rendimento (%)
Óleo	-	-	-	72,4	0	0	0
1	1	140	3:1	47,7	27,1	61,6	19
2	3	140	3:1	30,8	86,6	66,5	33
3	1	140	6:1	39,2	71,2	68,6	47
4	3	140	6:1	26,4	77	74,2	55
5	1	180	3:1	30,9	44,3	65,8	25
6	3	180	3:1	18,9	84,6	56,0	47
7	1	180	6:1	25,2	42,4	99,3	69
8	3	180	6:1	6,8	100	88,1	72
9	9*	180	6:1	4,7	100	98,6	85

*O tempo de 9 h totaliza o tempo de três reações sucessivas, cada uma de 3 h.

Os valores de rendimentos calculados por RMN de ¹H apresentam possivelmente imprecisões decorrentes da baixa resolução dos picos e da linha base com ruídos obtidos do equipamento de RMN de 60 MHz utilizado.

A razão molar (óleo/metanol), a temperatura e o tempo de retenção estão diretamente relacionados ao favorecimento das reações de esterificação e transesterificação, a eficiência da reação de esterificação pode ser vista comparando o valor de índice de acidez do óleo e sua redução após a reação, demonstra-se ainda que os melhores resultados estão diretamente ligados a maior temperatura, maior tempo de retenção e maior razão molar (óleo/metanol), condições destacadas na amostra 8.

Os valores de rendimentos em biodiesel em função do tempo de reação são mostrados na Figura 31. Comparando-se as reações realizadas nas mesmas temperaturas e razão molar, conforme apresentado na Figura 30, verifica-se que ocorreram aumentos de rendimentos em biodiesel com o aumento do tempo de reação de 1 h para 3 h em todas as reações. Este efeito foi mais pronunciado comparando-se as reações realizadas com tempo de 1 h, 180 °C, razão molar 3:1, e tempo de 3 h, 180 °C, razão molar 3:1 em que houve o maior acréscimo de rendimento em biodiesel, aproximadamente 22 %.

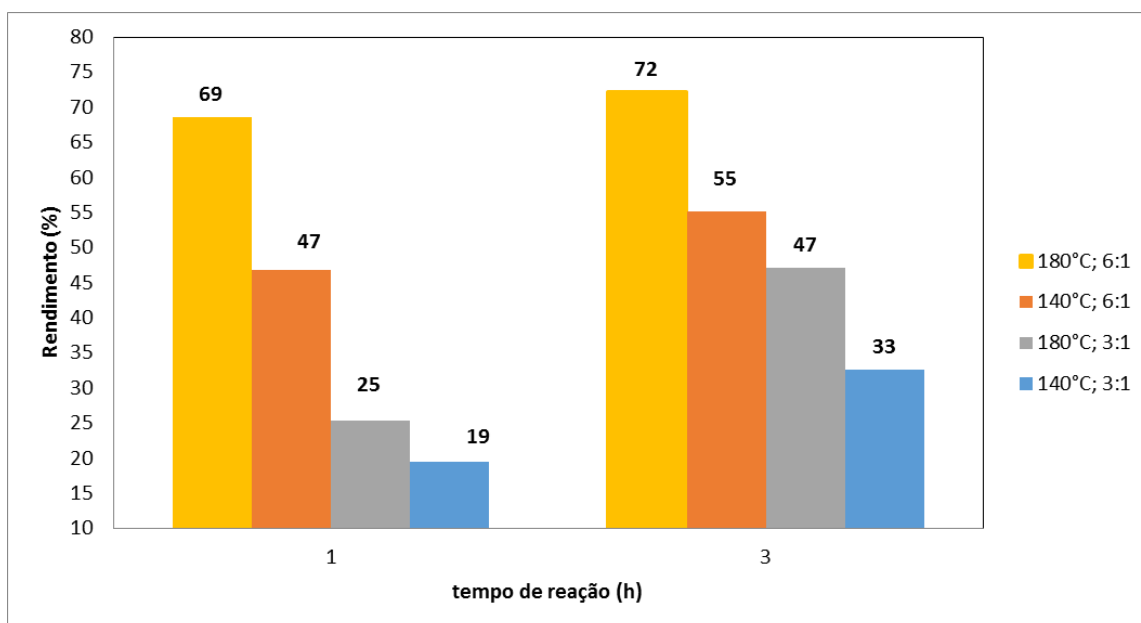


Figura 31. Rendimentos em biodiesel em função do tempo de reação para cada temperatura e razão molar.

Na **Figura 32** estão apresentados os rendimentos em biodiesel em função da temperatura de reação para as diferentes condições testadas. Comparando-se as reações realizadas nas mesmas condições de tempo de reação e razão molar, verificou-se que o aumento de temperatura de 140 °C para 180 °C resultou num aumento de rendimento em biodiesel. O maior acréscimo de rendimento em biodiesel com a temperatura, aproximadamente 22 %, foi observado para as reações

realizadas em tempo de reação de 1 h, razão molar 6:1, temperatura de 140 °C e tempo de reação de 1 h, razão molar de 6:1 e temperatura de 180 °C.

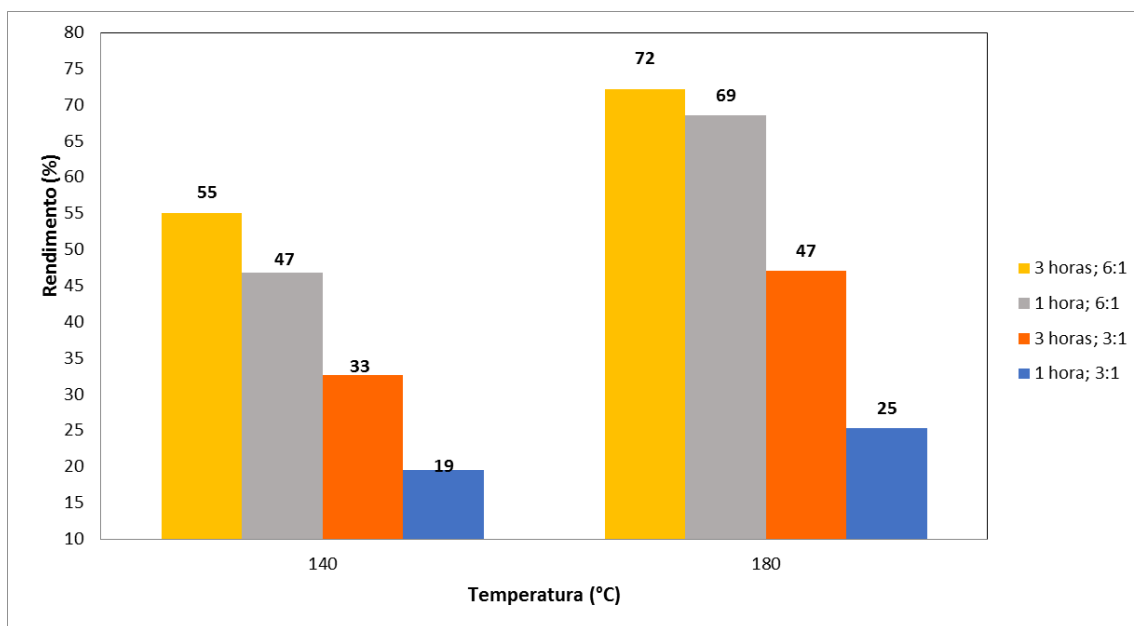


Figura 32. Rendimentos em biodiesel em função da temperatura de reação para cada tempo de reação e razão molar metanol:óleo.

Por último, na **Figura 33** a seguir são mostrados os rendimentos em biodiesel em função da razão molar metanol:óleo. A variação da razão molar metanol:óleo assim como para o tempo de reação e temperatura resultaram num aumento do rendimento reacional em biodiesel. Entretanto, quando a razão molar foi variada de 3:1 para 6:1, mantendo-se a temperatura e tempo da reação, os acréscimos nos valores de rendimento foram maiores do que quando se alterou temperatura ou tempo de reação na faixa analisada. Comparando-se os rendimentos da reação realizada com um tempo de 1 h, temperatura de 180 °C, razão molar de 3:1 com os da reação com um tempo de 1 h, temperatura de 180 °C, razão molar de 6:1, verificou-se a maior variação nestes valores, aproximadamente 43 %.

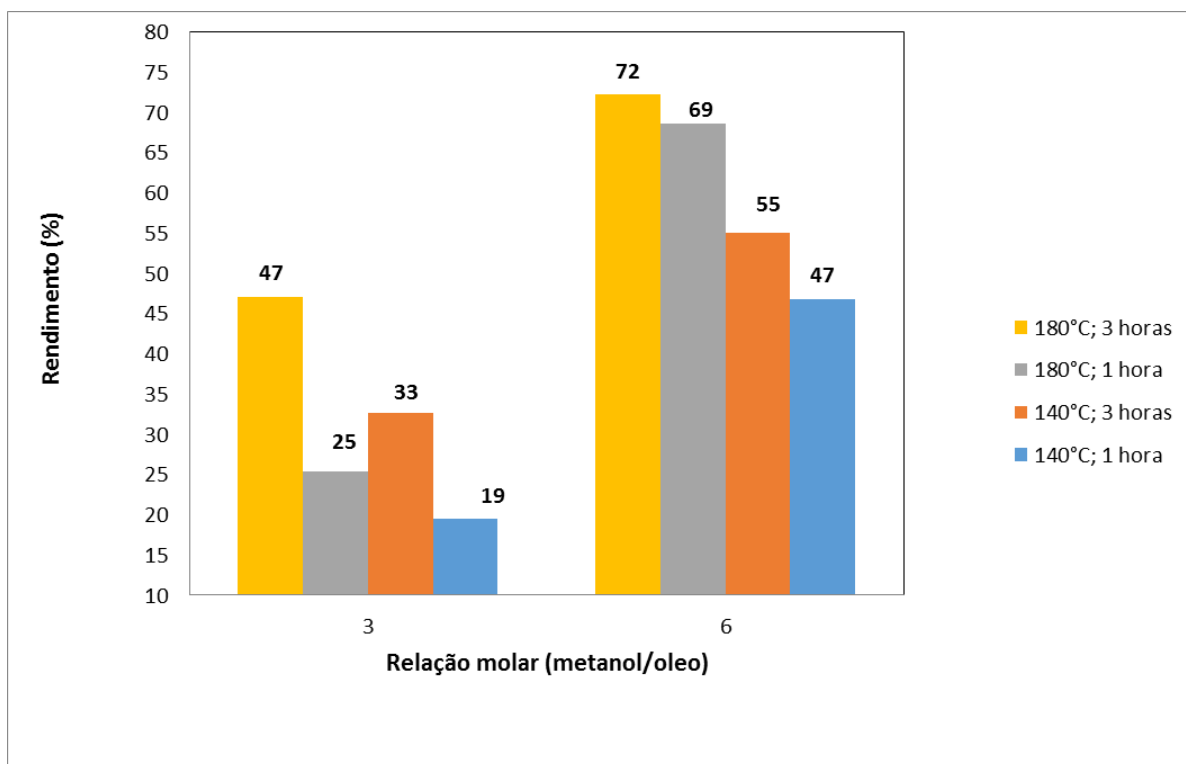


Figura 33. Rendimentos em biodiesel em função da razão molar de reação para cada temperatura e tempo de reação.

5 Conclusões

A síntese do catalisador de alumina dopada com estanho em pó apresentou boa atividade catalítica, uma vez que a produção de biodiesel com este catalisador em reator Paar (reator agitado em batelada) apresentou bons resultados, demonstrando ainda que a temperatura, a razão molar dos reagentes e o tempo de retenção no catalisador estão diretamente relacionados com o rendimento do produto. Estes fatores devem ser melhor estudados para determinação dos parâmetros ideais.

A redução do índice de acidez foi verificada em todas as reações, sendo que na reação de número 8 (única etapa, com duração de 3 horas, temperatura de 180 °C e razão molar metanol/óleo de 6:1) se mostrou mais eficaz, sendo esta análise uma importante forma de determinar a conversão dos ácidos graxos livres em éster, já a ressonância magnética nuclear (RMN) foi necessária para identificar a conversão dos triglicerídeos em éster e conseqüentemente o resultado dos rendimentos.

A produção de pellets do catalisador de alumina dopada com estanho utilizando amido como aglomerante apresentou bons resultados, considerando as características em relação à avaliação da sua estrutura, porosidade e resistência ao atrito e abrasão e se mostram viáveis para futuros testes em reator de leito fixo.

O óleo da macaúba é uma matéria-prima com bom potencial para produção de biodiesel, a planta merece atenção de agricultores e investimentos para maiores estudos e aumento do potencial de produção de biodiesel no país.

6. Perspectivas

A preparação da pasta de catalisador de alumina dopada com estanho para a extrusão deve ser melhor estudada no sentido de avaliar mais detalhadamente a influência de parâmetros como granulometria e teor de amido, nas características dos pellets, principalmente porosidade e área superficial.

Utilizar o catalisador sintetizado na forma de pellets em reator de leito fixo, avaliar as condições reacionais que levam aos melhores rendimentos de biodiesel.

7. Referências

01. Leakey, R.; *Origin of humankind*; Isbn 0-465-03135-8, **1994**, 32, 192.
02. Ball, M. W.; Ball D., Turner, D. S.; *This fascinating oil business*. Isbn 0-672-50829-x, **1979**, 62, 464.
03. [Http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-e-derivados2/combustiveis](http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-e-derivados2/combustiveis), consultado em 10/08/2017.
04. [Http://www.anp.gov.br/wwwanp/producao-de-biocombustiveis/biodiesel](http://www.anp.gov.br/wwwanp/producao-de-biocombustiveis/biodiesel), consultado em 10/09/2017.
05. [Http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebu st=1424722198000](http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebu st=1424722198000), Consultado em 23/02/2015.
06. <https://www.biodieselbr.com/destaques/2005/combustivel-renovavel.htm>, Consultado em 16/01/2018.
07. *Boletim mensal do biodiesel*; **2015**, Disponível em: <http://anp.gov.br>. Acesso em: 31/08/2015.
08. Pousa, G. P. A. G.; santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z.; *Energy policy*; **2007**, 35, 5393.
09. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; *70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil - Química Nova*, **2007**, 30, 2068.
10. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Processos Térmicos em Óleos e Gorduras - Química Nova*, 2007, 30, 667.
11. Domingos, A. K.; Vecchiatto, W.; Wilhelm, H. M.; Ramos, I. P.; J. Braz.; *Chem. Soc.*, **2007**, 18, 416.
12. Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Serra, T. A.; Barbosa, D. C.; Wolf, C. R.; *Energy & fuels*, **2007**, 21, 3746.
13. Moser, B. R.; *Energy & fuels*, **2008**, 22, 4301.
14. Cordeiro, C. S.; da Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P.; *Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel) - Química Nova*, **2011**, 34.
15. Alander, J.; Anderson, A. C.; Bagge, C.; Bringsarve, K.; Hjorth, M.; Johansson, M.; Granroth, B.; Norberg, S.; Pedersen, M.; Persson, M.; Wennermark, B.; Wennermark, M.; *Handbook of vegetable oils and fats*, 2a. Ed., **2007**.
16. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais; *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: relatório final do convênio sti- mic / cetec*. Vol. 1 e 2. Cetec. Belo horizonte, **1983**.
17. Gonzalez, S. L.; *Produção contínua de biodiesel por transesterificação de óleo de fruto de macaúba (acrocomia aculeata) e óleo de fritura em metanol e etanol supercrítico*, Tese (doutorado em engenharia de alimentos), Florianópolis, UFSC – Santa Catarina - **2012**.
18. Andrade, M. H. C. Et al.; *Óleo do fruto da palmeira macaúba – parte 1: uma aplicação potencial para indústrias de alimentos, fármacos e cosméticos*, Anais do ENBTEQ. São Paulo, **2006**.

19. Chaves, Aníger Teresa Costa Aranha.; *Otimização do processo de produção de biodiesel etílico do óleo de girassol (*heliannthus annus*) aplicando um delineamento composto central rotacional (dccb)*, Dissertação (mestrado em química), João pessoa, **2008**.
20. Rodrigues, H. S. *Produção e caracterização de biodiesel etílico e metílico utilizando *Acrocomia aculeata**, Tese de doutorado, Ribeirão Preto, **2007**.
21. [Http://www.cnpso.embrapa.br/sojaemnumeros/app/graf6.html](http://www.cnpso.embrapa.br/sojaemnumeros/app/graf6.html) - Consultado em 19/03/2015.
22. [Http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebu st=1296648070546](http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebu st=1296648070546), consultado em 07/10/2015.
23. Amorim, P. Q. R.; *Gargalos e oportunidades da cadeia produtiva do biodiesel. In: fnp consultoria & agroinformativos. Agrianual 2008: anuário estatístico da agricultura brasileira*. São paulo: **2008**, p. 38-42.
24. Suarez, P. A. Z.; André I. F. S.; Juliana P. R. e Melquizedeque, B. A.; *Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los*. *Quím. Nova*, vol. 32, no. 3, 768-775, **2009**.
25. Ramos, M. I. L. Et al. *Qualidade nutricional da polpa de bocaiúva *acrocomia aculeata* (jacq.) Lodd*. *Revista ciência e tecnologia de alimentos*, **2008**.
26. Moura, B. S.; *Transesterificação alcalina de óleos vegetais para produção de biodiesel: avaliação técnica e econômica*. Dissertação de mestrado (engenharia química). RJ. **2010**. 146.
27. Carvalho, K. J.; Souza, A. L.; Machado, C. C. *Ecologia, manejo, silvicultura e tecnologia da macaúba*, **2011**. 35 p.il..
28. Colombo, C. A.; *Diversidade genética e seleção de matrizes com testes de progênies da palmeira macaúba para produção biodiesel*. Disponível em: http://www.bv.fapesp.br/pt/pesquisa/?sort=-data_inicio&q=%22maca%c3%baba%22&selected_facets=cidade_exact:campinas, consultado em 18/09/2015.
29. Rettore, R.P.; Martins, H.; *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: estudo das oleaginosas nativas de minas gerais*, Projeto da fundação centro tecnológico de minas gerais – CETEC, Belo Horizonte, vol.1. **1983**.
30. *Caracterizações físicoquímicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples*, disponível em http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2011_tn_stp_135_855_18349.pdf. consultado em 06/11/2015.
31. Rolim, A. A. B.; *Óleos vegetais: usos gerais. Informe agropecuário*; v. 7, n. 82, p. 17-22, **1981**.
32. Silva, A. G.; *Biodiesel: minas busca modelo para explorar óleo de macaúba. Secretaria de estado de agricultura, pecuária e abastecimento de minas gerais*. **2013**. Disponível em: <http://www.agricultura.mg.gov.br/noticias/640> consultado em 10/10/2015.
33. Corley. R. H. V.; Tinker. P. B. *The oil palm. Blackwell science ltd. A blackwell publishing company*. Fourth edition. **2003**. 541.

34. Pedro R. Costa Neto; Luciano F. S. Rossi.; Giuliano F. Zagonel; Luiz P. Ramos; *Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. **2000**.
35. Mollet, M.; Herzog, F.; Behi, Y. E. N.; Farah, Z.; *Sustainable exploitation of borassus aethiopum, elaeis guineensis and raphia hookeri for the extraction of palm wine in côte d'ivoire*. *Environment, development and sustainability*, v.2, n.1, **2000**, p.45-59.
36. Amaral, F. P. *Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [acrocomia aculeata, (dissertação, mestrado em agronomia)*, **2007**. 66p.
37. Lorenzi, G. M. A. C., *Acrocomia Aculeata: Bases para o extrativismo sustentável*. (tese, doutorado em ciências agrárias) Curitiba, **2006**, 156f.
38. *Macaúba é matéria-prima promissora para biodiesel*. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2329636/macauaba>. Consultado em 02/10/2015
39. Hanna, M.A., *Biodiesel production: a review*, *bioresource technology*, **1999**, 1-15.
40. *Rotas tecnológicas para produção de biodiesel*, disponível em: <http://www.biodieselbr.com/revista/014/coluna-paulo-suarez.htm>, consultado em 30/10/2015.
41. Geris, R.; Dos Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. D. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M.; *Biodiesel from soybean oil – experimental procedure of transesterification for organic chemistry laboratories*. *Química nova*, São Paulo, **2007**. v.30, pg. 1369-1373.
42. Marciniuk, I. I.; *Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais*. (dissertação de mestrado) **2007**. 105f.
43. Garcia, C.M. *Transesterificação de óleos vegetais*. (dissertação de mestrado), **2006**.136f.
44. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, M.; R. *Transesterification of vegetable oils: a review*. *J. Braz. Chem. Soc.*, **1998**, v.9, 199-210.
45. Reis, M.C. *Avaliação de catalisadores ácidos para produção de biodiesel*. (dissertação de mestrado em química orgânica), **2008**.
46. Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, I. P. *Manual do biodiesel*. São Paulo, **2006**. 352.
47. Machado, S. A.; *Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (acrocomia aculeata) pela rota etílica*. Ed. Reimpr., **2013**. 135.
48. J.B. Andrade, A. C.; Pinto, I. I. N.; Guarieiro, M. J. C.; Rezende, N.M.; Ribeiro, E. A.; Torres, W. A.; Lopes, P. A. P. *Braz. Chem. Soc.*, **2005**, 1313.
49. Pissarello, M. I. Et al. *Esterification with etanol to produce biodiesel from high acidity raw materials. Kinetic studies and analysis of secondary reactions*. *Fuel processing technology*, **2010**, v.91, p.1005-1014.
50. Ramos, I. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S.; *Tecnologias de produção de biodiesel* *Rev. Virtual quim.*, **2011**, 3 (5), 385-405.
51. Boocock, D.G.B.; Zhou, W.; Konar, S.K. *Ethyl esters from single phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils*. *Journal of american oil chemists society*, **2003**, 80, p.367.

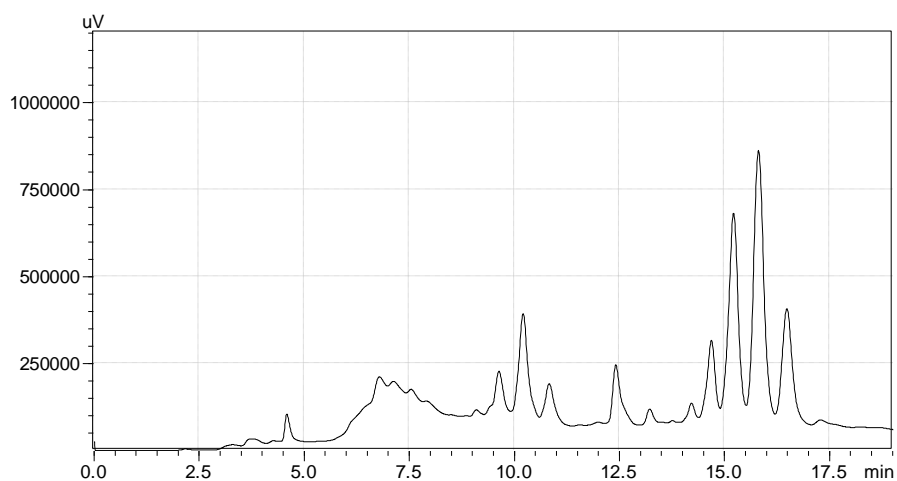
52. Leão, I. S. *Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido níobico*, (dissertação de mestrado em tecnologia de processos químicos e bioquímicos) **2009**. 97f.
53. Iha, O. K.; *Produção e análises de bio-óleo e biodiesel utilizando oleaginosas que possam contribuir para o aumento da matriz energética renovável brasileira*. (Dissertação de Mestrado em Química), **2010**. xii, 52 f., il.
54. Lohse, H. W. *Catalytic chemistry*. New York: chemical publishing, **1945**. P. 175.
55. Ciola, R. *Fundamentos da catálise*. São Paulo, **1981**. P. 377.
56. Wachs, I. E. *Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials*. *Catalysis today*, **2005**, v. 100, p. 79-94.
57. Feltre, R. *Química volume 2*. São paulo: moderna, **2005**.
58. Melo, P. G., *Produção e caracterização dos ésteres alquílicos, obtidos a partir da oleaginosa macaúba (Acrocomia Aculeata)*, (dissertação de mestrado), **2012**.
59. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. I.; *Oil chem. Soc.*, **1984**, 61, 1638.
60. Schwab, A.W.; Bagby, M.O.; Freedman, b., *Fuel*, **1987**, 63, 1372.
61. Rodrigues, H. S., *Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira latino americana macaúba – Acrocomia Aculeata*, Ribeirão Preto, **2007**. 241 p. : il.
62. Stern, R.; Hillion, G., *Chem. Abstr.* 113, **1990**, 58504.
63. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. R. J., *Braz. Chem. Soc.*, **1998**, 199.
64. Dasari, M. A.; Goff, M. J.; Suppes, G. G., j.; *Oil chem. Soc.*, **2003**, 189.
65. Suppes, G. J; Bockwinkel, K.; Lucas, S.; Bots, J.B.; Mason., M.H.; Heppert, J. A., *Oil chem. Soc.*, **2001**, 139.
66. Gryglewicz, s., *Bioresource technol.*, **1999**, 253.
67. Leclercq, E.; Finiels, A.; Moreau, C., *Oil chem. Soc.*, **2001**, 1161.
68. Fukuda, H.; Kondo. A.; Noda, H. J., *biosci bioeng*, **2001**, 405.
69. J.L. Figueiredo, F.Ramôa Ribeiro, *Catálise Heterogênea, Fundação Calouste Gulbenkian*, **1989**.
70. Zhenqiang Yang and Wenlei Xie, *Fuel Processing Technology*, **2007** 631-638.
71. Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R. *Química Nova*, **2007**, v. 30, p. 667-676.
72. Abreu, F.R.; Lima, D. G.; Hamú, E.H.; Einloft, S.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z: *New Metal Catalysts For Soybean Oil Transesterification*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2003**, 601.
73. Abreu, F.R.; Lima, D.G.; Hamú, E.H.; Wolf, C.; Suarez, P.A.Z: *Utilization of Metal Complexes as Catalysts in the Transesterification of Brazilian Vegetal Oils with Different Alcohols*, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2004**, 29.

74. Michelin, S., Dissertação, *Produção de biodiesel enzimático livre de solvente do óleo do fruto da macaúba (acrocomia aculeata (jacq.) lodd. ex mart) em sistema de ultrassom*, **2013**
75. <http://www.antonpaar.com/?elD=documentsDownload&document=1039&L=8>, consultado em 22/03/2016
76. Macedo, C. C. S.; Abreu, F. R.; Tavares, A. P.; Alves, M. B.; Zara, L. F.; Rubim J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.* **17**, 7, 1291-1296, **2006**.
77. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pirotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure e Appl. Chem.* **1985**, 57, 603
78. Caio C. S. Macedo; Frederique R. Abreu; André P. Tavares; Melquizedeque B. Alves; Luiz F. Zara; Joel C. Rubim; Paulo A. Z. Suarez; *New Heterogeneous Metal-Oxides Based Catalyst for Vegetable Oil Transesterification*, *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17(7), 1291-1296
79. Ghesti, G.F.; Macedo, J.L.; Parente, V.C.I.; Dias, S.C.L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 100, 27.
80. Barrichello, N. J., Faro, A. da C. Jr. *Caracterização de catalisadores*. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, **1995**. p. 111.
81. Williams, M. V.; Begg, E.; Bonville, L.; Kuns, H. R.; Fenton, J. M. *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (8) A1173, **2004**.
82. Sara R. M. Kollar, Etelvino H. Novotny, Claudia J. do Nascimento, Paulo A. Z. Suarez, *Nuclear Magnetic Resonance (1.40 T) and Mid Infrared (FTIR-ATR) Associated with Chemometrics as Analytical Methods for the Analysis of Methyl Ester Yield Obtained by Esterification Reaction*, *J. Braz. Chem. Soc.* vol.28 no.10 São Paulo Oct. **2017**
83. McNeff, C. V.; L.C. McNeff; B. Yan; D.T. Nowlan; M. Rasmussen; A.E. Gyberg; B. J. Krohn; R.L. Fedie; T. R. Hoye; *A Continuous Catalytic System for Biodiesel Production*. *Appl. Catal., A* **2008**, 343, 39-48.
84. Mendes, A. N. F.; Gregório, J. R.; Rosa, R. G.; *J. Braz. Chem. Soc.*; **2005** 16, 1124. Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D. D.; Dalcin, F. M.; *Fuel Process. Technol.*, **2009** 90, 599.
85. Myller S. Carvalho,^a Márcio A. Mendonça,^b David M. M. Pinho,^a Inês S. Resckc and Paulo A. Z. Suarez., *Chromatographic Analyses of Fatty Acid Methyl Esters by HPLC-UV and GC-FID*, **2012**.
86. Hugo F. Ramalho, Karlla MC Ferreira, Paula MA Machado, Tamyris B. Silva, Ellen T. Rangel, Marcos J. Prauchner, Paulo AZ Suarez, *Production of Additives with Antimicrobial Activity via Tandem Hydroformylation-amine Condensation of Soybean FAME Using an Ionic Liquid-Based Biphasic Catalytic System*, *J. Braz. Chem. Soc.* vol.27 no.2 São Paulo fev., **2016**.

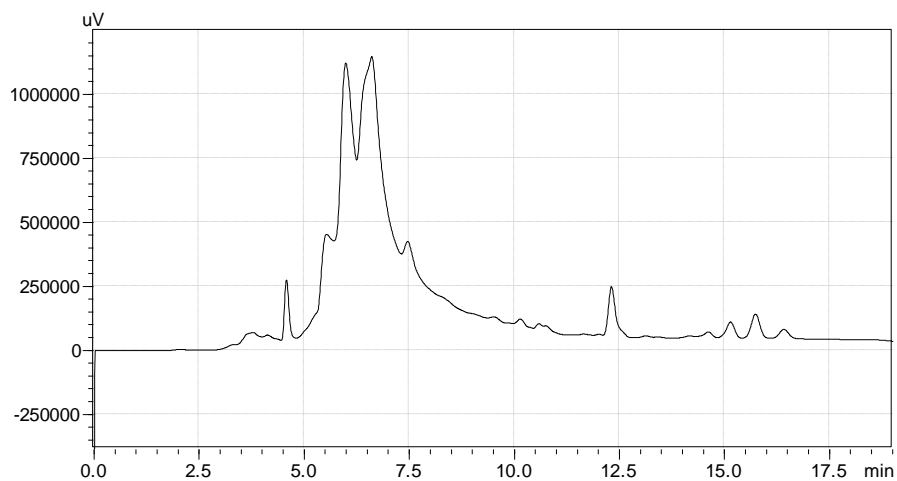
8 ANEXOS

1 – Cromatogramas (CLAE)

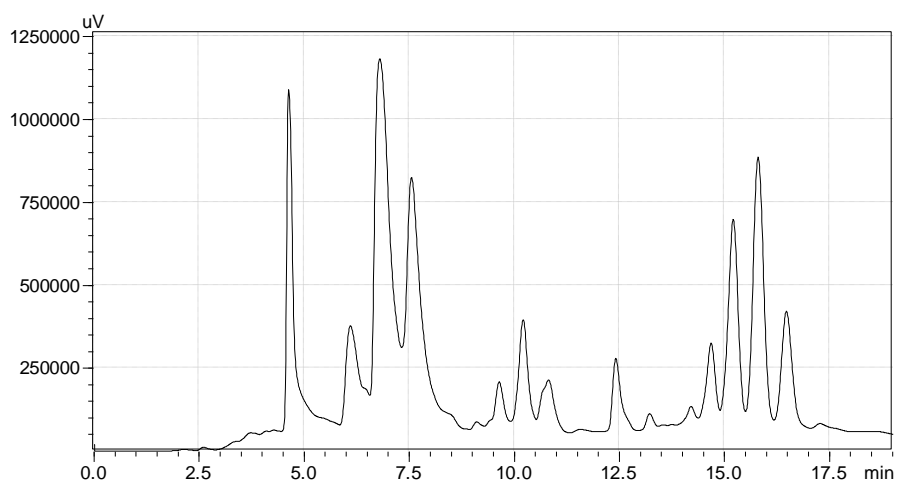
1.1 Óleo de Macaúba



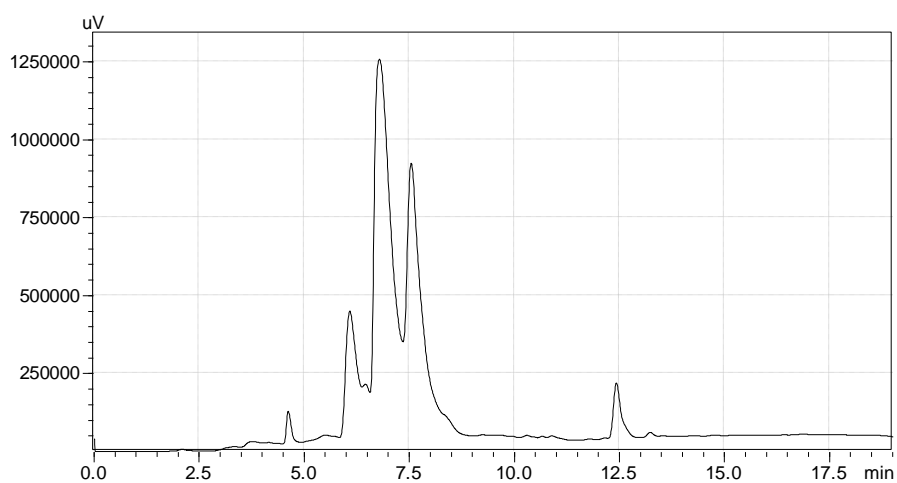
1.2 Ácido Graxo de Macaúba – (Sabão de macaúba)



1.3 Após a quarta esterificação ácida em bancada foi observado que o índice de acidez estava insignificante (<1), conversão dos ácidos graxos livres:



1.4 Após a transesterificação ácida, concluindo o Biodiesel de Macaúba (B100):



2 – Reações no reator paar conforme tabela18.

