

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

RODRIGO ZUNTA RAIA

**ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS
DE ÓLEO DE *Jatropha curcas* L. UTILIZANDO O CATALISADOR
ZIRCÔNIA SULFATADA**

Maringá

2014

RODRIGO ZUNTA RAIA

ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DE
ÓLEO DE *Jatropha curcas* L. UTILIZANDO O CATALISADOR
ZIRCÔNIA SULFATADA

Dissertação apresentada à
Universidade Estadual de Maringá,
como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre em
Bioenergia

Orientador: Prof. Dr. Pedro
Augusto Arroyo

Maringá

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

Raia, Rodrigo Zunta

R149e Esterificação e transesterificação simultâneas de óleo de *Jatropha curcas L.* utilizando o catalisador zircônia sulfatada / Rodrigo Zunta Raia.- - Maringá, 2014.

94 f. : il., color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.
Dissertação (mestrado)- Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2014.

1. Biodiesel. 2. Esterificação. 3. Transesterificação. 4. Zircônia sulfatada. 5. Ésteres etílicos. I. Arroyo, Pedro Augusto, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. III. Título.

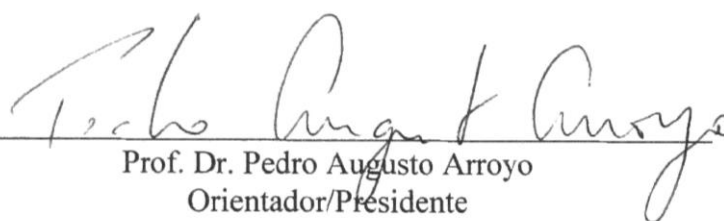
CDD 21.ed. 665.3

MGC-0018013


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por **Rodrigo Zunta Raia** perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 29 de agosto de 2014.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Orientador/Presidente


Prof. Dr. Andreilson Wellington Rinaldi
Membro


Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Membro

*Aos meus pais Paulo e Ivone,
meu irmão Renan
e minha namorada Alana*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado o dom da vida, toda a capacidade e todo o esforço necessário para que mais uma etapa fosse vencida. A Ele minha eterna gratidão por me aceitar como filho seu.

Ao professor doutor Pedro Augusto Arroyo, pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho, pelos momentos de orientação e descontração, mas principalmente pela evolução pessoal que o contato diário contigo me proporcionou. Muito obrigado mesmo.

Aos meus pais, Paulo e Ivone, por TUDO o que fizeram e fazem por mim, de dinheiro a apoio, de conselho a consolo. Vocês são meu porto seguro e com isso sei que posso ser feliz onde eu estiver. Esse trabalho aqui foi por vocês.

Ao meu irmão Renan, meu “brother” de verdade, palmeirense dos mais fanáticos que eu já vi. Obrigado pelos conselhos, pelas risadas e pelos “sermões” que me forneceu nesse tempo.

A minha namorada Alana, que, com toda a certeza, é a pessoa com quem eu mais compartilhei todas as dificuldades enfrentadas durante esse tempo. Ela, mais que ninguém, sabe o quanto significa para mim chegar até aqui. Simplesmente TE AMO.

A toda a minha família que torceu por mim todo esse tempo.

Aos companheiros de república, Silvão, Sandro e Gustavo pelos momentos de muita risada que me proporcionaram.

Aos amigos do Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel (LCHBio) pela amizade, risadas e por toda a ajuda que me forneceram neste trabalho, em especial Elias, Silvão, Paulo, Kemely, Lidi e Charlene, obrigado.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química da UEM, em especial Luiza, Valmir, Maria Sueli, Claudemir e Fiori.

A CAPES pelo apoio financeiro

“Stay Hungry, Stay Foolish”

Steve Jobs

ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DE ÓLEO DE *Jatropha curcas* L. UTILIZANDO O CATALISADOR ZIRCÔNIA SULFATADA

Autor: Rodrigo Zunta Raia

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Bioenergia; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco D-90, Sala 109; CEP 87020-900 – Maringá – PR - Brasil, defendida em 29 de Agosto de 2014.

RESUMO

Na presente dissertação o catalisador zircônia sulfatada foi sintetizado para a promoção da reação de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo bruto de *Jatropha curcas* L. (pinhão manso). A caracterização do óleo de *Jatropha curcas* L. indicou uma composição em ácidos graxos contendo, predominantemente, ácido oleico (41,71%) e linoleico (36,42%), além de um índice de acidez de $13,99 \pm 0,04$ mg KOH g⁻¹ (7,03% em ácido oleico). A síntese do hidróxido de zircônio foi realizada com a variação do pH de precipitação da solução sol-gel em 6, 7 e 8. O processo de sulfatação ocorreu por meio de solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e, finalmente, a calcinação do material foi realizada em forno mufla. Sintetizou-se também uma amostra de óxido de zircônio, por simples calcinação do material precursor. As análises de DRX mostraram que na zircônia sulfatada, a intensidade da fase tetragonal está diretamente ligada ao pH final de síntese da solução sol-gel, de modo que a amostra sintetizada a pH mais elevado (SZ8) apresentou maior intensidade da fase tetragonal (86,94%), quando comparada com as amostras sintetizadas a pHs inferiores, SZ7 (78,67%) e SZ6 (66,01%). A fisissorção de N₂ mostrou que a amostra SZ8 apresentou área específica de 65,8 m² g⁻¹, a maior dentre as analisadas e que a variação do pH de síntese pouco influenciou na distribuição do tamanho dos poros, pois todas as amostras sintetizadas pelo método de precipitação apresentaram característica mesoporosa. De acordo com as análises de TPD-NH₃, há uma inter-relação entre a intensidade da fase tetragonal e a acidez total das amostras sulfatadas, uma vez que a acidez total foi proporcional à porcentagem da fase tetragonal. As análises de FTIR demonstraram que todas as amostras apresentam bandas características relacionadas à hidratação (3000-3600 cm⁻¹) e à ligação Zr-O

(500-750 cm^{-1}), e que as amostras sulfatadas apresentaram bandas localizadas entre as regiões de 1000-1400 cm^{-1} indicando a presença de sulfato. Os testes catalíticos demonstraram que a acidez total do catalisador influencia no rendimento em ésteres etílicos da reação de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de *Jatropha curcas L.*, de modo que, quando obtidos para as amostras SZ8 (59,4%), SZ7 (43,7%) e SZ6 (37,4%) se apresentaram superiores em relação ao obtido pela reação não catalítica (29,7%). Para as reações de esterificação do ácido oleico e transesterificação do óleo de *Jatropha curcas L.* neutralizado, com a amostra SZ8, também comprovou-se que a acidez do catalisador influencia no rendimento em ésteres etílicos comparando as reações de esterificação catalítica (81,3%) e não catalítica (53,1%) e transesterificação catalítica (48,8%) e não catalítica (5,00%). Nos testes utilizando óleo de *Jatropha curcas L.* com diferentes teores de ácidos graxos livres, o mesmo pode estar influenciando diretamente no mecanismo de reação, de modo que a etapa de esterificação ocorre inicialmente e de forma acelerada, seguida pela etapa de transesterificação dos triacilglicerídeos e reações secundárias (craqueamento térmico/catalítico seguido por esterificação dos ácidos graxos e hidrólise dos triacilglicerídeos seguida de esterificação dos ácidos graxos) conduzindo a estabilidade do rendimento em ésteres etílicos.

Palavras-chave: Esterificação. Transesterificação. Zircônia sulfatada. Ésteres etílicos. Biodiesel

SIMULTANEOUS ESTERIFICATION AND TRANSESTERIFICATION USING *Jatropha curcas L.* OIL WITH SULFATED ZIRCONIA CATALYST

Author: Rodrigo Zunta Raia

Advisor: Prof. PhD. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)

Master Thesis; Biorenergy Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Avenue, 5790, D-90-109 – Maringá – PR – Brazil, presented on August, 29th 2014.

ABSTRACT

In this study sulfated zirconia catalyst was synthesized to promote simultaneous esterification and transesterification reaction from *Jatropha curcas L.* crude oil. The physicochemical oil characterization shows that the fatty acids composition has mainly oleic acid (41.71%), linoleic acid (36.42%) and an acidity of 13.99 ± 0.04 mg KOH g⁻¹ (7.03% in oleic acid). The zirconium hydroxide synthesis was made ranging up pH of precipitation of sol-gel solution for 6, 7 and 8; after was made sulfation process using 0.5 mol L⁻¹ sulfuric acid solution and finally was made the matter calcination using muffle. Also did the synthesizing of zirconium oxide sample using simple calcination of precursor material to show the influence of synthesis method at sample characteristics. Analyses of X-ray diffraction shows that, at sulfated zirconia the intensity of tetragonal phases is directly connected to final pH of synthesis from sol-gel solution in zirconium hydroxide such the sample synthesized using higher pH (SZ8) has higher intensity of tetragonal phase (86.94%) comparing to synthesized samples with lower pHs: SZ7 (78.67%) and SZ6 (66.01%). The N₂ physisorption analyses show that the sample SZ8 has 65.81 m² g⁻¹ BET surface area, biggest than the all analyzed samples. The technique used shows also that, pH of synthesis variation have a light influence on pore size distribution; therefore, all samples have mesoporous characteristics. The TPD-NH₃ analyses show that have an interrelationship between intensity of tetragonal crystalline phase and total acidity of sulfated samples, whereas, the total acidity is proportional to the percentage of tetragonal phase. The FTIR analysis shows that all samples have characteristics bands between 3000-3600 cm⁻¹ for hydration and 500-750 cm⁻¹ for Zr-O connection. In addition, bands of 1000-1400 cm⁻¹ are assigned of sulfur presence in sulfated zirconia. The catalytic tests showed that acidity of catalyst affects the ethyl

esters yield for the *Jatropha curcas L.* oil simultaneous esterification and transesterification reaction, whereas, ethyl esters yield to SZ8 (59.4%), SZ7 (43.7%) and SZ6 (37.4%) samples were higher than non-catalytic reaction (29.7%) with ethyl esters yield. The results of the esterification of oleic acid and transesterification of neutralized *Jatropha curcas L.* oil also proof the influence of acidity catalyst on ethyl esters yield comparing to catalytic esterification (81.3%), non-catalytic esterification (53.1%), catalytic transesterification (48.8%) and non-catalytic transesterification (5.0%). At the catalytic tests using *Jatropha curcas L.* oil with different free fatty acids content, the results suggests that free fatty acids can directly influence the reaction mechanism so, esterification stage happen early and rapidly followed by triacylglyceride transesterification reaction and side reactions (thermal/catalytic cracking followed by esterification of fatty acid and hydrolysis of triglyceride and finally esterification of fatty acid), those reactions happens and induce the reaction to achieve equilibrium

Keywords: Esterification. Transesterification. Sulfated zirconia. Ethyl esters. Biodiesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2. 1 - Evolução dos biocombustíveis no Brasil.	21
Figura 2. 2 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis, no Brasil.	22
Figura 2. 3 - Reação de transesterificação. R, R', R" e R''' são cadeias carbônicas.	27
Figura 2. 4 - Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio alcalino. R, R', R", e R''' são cadeias carbônicas	28
Figura 2. 5 - Mecanismo de transesterificação ácida.....	29
Figura 2. 6 - Mecanismo de esterificação de ácidos graxos livres.	30
Figura 2. 7 - Acidez de Hemmett para líquidos e sólidos ácidos.	35
Figura 3. 1 - Representação esquemática do procedimento de síntese das amostras de zircônia sulfatada.....	45
Figura 4. 1 - Comportamento reológico do óleo de <i>Jatropha curcas L.</i>	53
Figura 4. 2 - Difratoogramas de raios X das amostras SZ8, SZ7, SZ6 e Zr(OH) ₄ . (°) Fase tetragonal e (+) Fase monoclinica.	56
Figura 4. 3 - Composição da zircônia sulfatada em fases cristalinas tetragonal e monoclinica em função do pH de precipitação do sol-gel, para as amostras SZ6, SZ7 e SZ8.	58
Figura 4. 4 - Tipos de hidroxilas presentes na zircônia sulfatada.....	59
Figura 4. 5 – Difratoogramas de raios X das amostras SZ6 e ZNS.....	59
Figura 4. 6 - Isotermas de fisissorção de N ₂ das amostras SZ8, SZ7, SZ6 e ZNS.	61
Figura 4. 7 - Distribuição do tamanho de poros das amostras SZ8, SZ7, SZ6 e ZNS. ...	62
Figura 4. 8 - Curvas de dessorção de amônia a temperatura programada das amostras SZ6, SZ7, SZ8 e ZNS.....	64

Figura 4. 9 - Mecanismo de migração do sulfato para a superfície da zircônia sulfatada.	66
Figura 4. 10 - Espectros de infravermelho das amostras SZ8, SZ7, SZ6 e ZNS.....	67
Figura 4. 11 - Rendimento em ésteres etílicos, para a reação de esterificação e transesterificação simultâneas, utilizando óleo bruto de <i>Jatropha curcas L.</i>	69
Figura 4. 12 - Rendimento em ésteres etílicos, para as reações de esterificação catalítica e não catalítica, utilizando ácido oleico.	71
Figura 4. 13 - Rendimento em ésteres etílicos, para as reações de transesterificação, catalítica e não catalítica, utilizando óleo de <i>Jatropha curcas L.</i> neutralizado.....	73
Figura 4. 14 - Rendimento em ésteres etílicos, para as reações catalíticas de esterificação, utilizando ácido oleico, esterificação e transesterificação simultâneas, utilizando óleo bruto de <i>Jatropha curcas L.</i> e transesterificação, utilizando óleo de <i>Jatropha curcas L.</i> neutralizado..	74
Figura 4. 15 - Rendimento em ésteres etílicos, para a reação de esterificação e transesterificação simultâneas, utilizando óleo de <i>Jatropha curcas L.</i> com diferentes teores de ácidos graxos livres.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Oleaginosas de cultivo nacional.....	25
Tabela 4. 1 - Composição em ácidos graxos do óleo bruto de <i>Jatropha curcas L.</i>	55
Tabela 4. 2 - Propriedades texturais das amostras SZ6, SZ7, SZ8 e ZNS.	62
Tabela 4. 3 - Acidez total das amostras SZ6, SZ7, SZ8 e ZNS e temperaturas dos picos de desorção de amônia.....	65
Tabela 4. 4 - Rendimento máximo médio em ésteres etílicos para as amostras SZ6, SZ7 e SZ8, obtidos na reação de esterificação e transesterificação simultâneas utilizando óleo bruto de <i>Jatropha curcas L.</i>	70
Tabela 4. 5 - Rendimento máximo médio em ésteres etílicos para a amostra SZ8, obtidos nas reações, catalítica e não catalítica, de esterificação utilizando ácido oleico.	72
Tabela 4. 6 - Rendimento máximo em ésteres etílicos para a amostra SZ8, obtidos nas reações, catalítica e não catalítica, de transesterificação utilizando óleo de <i>Jatropha curcas L.</i> neutralizado.....	73

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1	Biodiesel	19
2.2	Biocombustíveis - Cenário brasileiro	20
2.3	Matérias-primas	23
2.4	O Pinhão manso - <i>Jatropha curcas L.</i>	24
2.4.1	Óleo de <i>Jatropha curcas L.</i>	25
2.5	Métodos de síntese de biodiesel	27
2.5.1	Síntese de biodiesel em meio homogêneo por transesterificação	27
2.5.2	Síntese de biodiesel em meio homogêneo por esterificação	30
2.5.3	Síntese de biodiesel em meio heterogêneo	31
2.6	Zircônia Sulfatada	34
2.7	Conclusão da revisão bibliográfica	38
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	Caracterização físico-química do óleo de <i>Jatropha curcas L.</i>	40
3.1.1	Teor de umidade	40
3.1.2	Comportamento reológico	40
3.1.3	Densidade a 25 °C	41
3.1.4	Índice de saponificação	41
3.1.5	Índice de Acidez	42

3.1.6 Composição em ácidos graxos	44
3.2 Síntese dos catalisadores	44
3.3 Caracterização dos catalisadores	45
3.3.1 Difração de raios X (DRX)	46
3.3.2 Fisissorção de N ₂	46
3.3.3 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	47
3.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	47
3.4 Avaliação Catalítica	47
3.4.1 Influência da acidez total do catalisador na reação de esterificação e transesterificação simultâneas	48
3.4.2 Influência da acidez total do catalisador nas reações de esterificação e de transesterificação	48
3.4.3 Influência da acidez total do catalisador em óleo com diferentes teores de ácidos graxos livres.	49
3.5 Análise dos produtos de reação	50
3.6 Quantificação dos produtos de reação	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 Caracterização físico-química do óleo de <i>Jatropha curcas L.</i>	52
4.1.1 Teor de Umidade.....	52
4.1.2 Comportamento Reológico	52
4.1.3 Densidade Relativa (25°C).....	53
4.1.4 Índice de Saponificação	54

4.1.5 Índice de Acidez.....	54
4.1.6 Determinação da Composição em Ácidos Graxos.....	55
4.2 Caracterização dos catalisadores.....	56
4.2.1 Difração de raios X (DRX)	56
4.2.2 Fisissorção de N ₂	60
4.2.3 Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD-NH ₃)	63
4.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	67
4.3 Avaliação catalítica	68
4.3.1 Influência da acidez total do catalisador na reação de esterificação e transesterificação simultâneas	68
4.3.2 Influência da acidez total do catalisador nas reações de esterificação e de transesterificação.....	71
4.3.3 Influência da acidez total do catalisador em óleo com diferentes teores de ácidos graxos livres.	75
5. CONCLUSÃO	78
REFERÊNCIAS	80

1. INTRODUÇÃO

As variações constantes nos preços do petróleo durante o século XX, a diminuição das reservas existentes e possibilidade de escassez futura, o crescimento populacional e conseqüente aumento da demanda energética mundial, aliados aos diversos problemas ambientais causados pela exploração e utilização desenfreada de combustíveis fósseis têm incentivado a busca por fontes alternativas de energia, mais limpas, renováveis e com métodos de produção sustentáveis e que levem a impactos socioeconômicos menores. Neste contexto, destaca-se o biodiesel, que, pode ser utilizado como mistura ou para a substituição total do diesel mineral. De fato, atualmente, o biodiesel apresenta grande importância no setor de transportes, principal consumidor desta fonte energética (PINTO et al., 2005; MA; HANNA, 1999).

O biodiesel pode ser definido como uma mistura de ésteres alquílicos de cadeia longa, sendo obtido a partir de recursos naturais não tóxicos como óleos vegetais comestíveis, virgens ou usados, óleos não comestíveis e gorduras animais (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). De acordo com Canakci e Gerpen (2001), o mesmo apresenta índice de cetano superior e, praticamente, ausência de enxofre, o que traz como conseqüências a redução de emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e materiais particulados, quando sua utilização é comparada com a do diesel mineral.

A transesterificação homogênea alcalina de triacilglicerídeos é a principal rota de produção de biodiesel, porém, por apresentar sensibilidade à presença de ácidos graxos livres, que reagem com a base utilizada como catalisador, levando à formação de sabão, deve-se utilizar matérias primas de alta qualidade, com baixa acidez e maior valor agregado, onerando o processo produtivo e, conseqüentemente, o valor produto final (RAMOS et al., 2011).

Desta maneira, faz-se necessária a busca por matérias primas alternativas que, em primeiro plano, não apresentem competição com culturas alimentares e, também, possuam alta produtividade aliada a baixos custos de produção (MA; HANNA, 1999).

Neste cenário a *Jatropha curcas* L.(pinhão manso) destaca-se como cultura oleaginosa por apresentar alta produtividade de sementes com alto teor de lipídios, os quais são considerados impróprios para o consumo humano por apresentarem toxicidade devido à presença de ésteres de forbol (WANI et al., 2006; KAUSHIK et al., 2007; ADOLF; OPFERKUCH; HECKER, 1984).

Apesar das vantagens à utilização do óleo de *Jatropha curcas L.* na produção de biodiesel, o mesmo apresenta um alto teor de ácidos graxos livres, superior a 2 mg KOH g⁻¹, sendo este o recomendável para a utilização da rota de transesterificação alcalina homogênea (KNOTHE et al., 2006, STAMENKOVĆ; VELICKOVIC; VELJKOVIC, 2011). Como alternativa para a utilização de matérias primas de baixa qualidade na síntese de biodiesel pode-se utilizar a transesterificação ácida, pois os ácidos graxos livres no meio são esterificados simultaneamente a transesterificação dos triacilglicerídeos. Porém, tal técnica exige um controle minucioso da etapa de separação do catalisador ácido do produto final, devido à corrosão a partes metálicas dos motores, que podem ocorrer caso resquícios ácidos estejam presentes no biodiesel (RAMOS et al., 2011; KNOTHE et al., 2006). Visando sobrepor as vantagens da utilização de óleos de baixa qualidade, a catálise utilizando sólidos ácidos surge como alternativa no cenário reacional.

Dentre os catalisadores sólidos ácidos que se destacam, a zircônia sulfatada têm sido reportada (BRUM et al., 2011, GARCIA et al., 2008) como eficiente na promoção das reações simultâneas de esterificação para a síntese de biodiesel, devido, principalmente, às suas propriedades ácidas e superácidas, que estão diretamente relacionadas ao método de síntese destes catalisadores (RATTANAPHRA et al., 2012; REDDY; PATIL, 2009).

Portanto, o objetivo do presente trabalho de dissertação foi avaliar a influência da acidez dos catalisadores zircônia sulfatada no rendimento em ésteres etílicos obtidos pelas reações simultâneas de esterificação e transesterificação (ácidas) do óleo de *Jatropha curcas L.*

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Caracterizar o óleo de *Jatropha curcas L.*
- Sintetizar e caracterizar o catalisador zircônia sulfatada avaliando a influência do pH de síntese (6, 7 e 8) nas propriedades estruturais, texturais, superficiais e de composição;
- Avaliar a influência da acidez dos catalisadores sintetizados no rendimento em ésteres etílicos para a reação de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de *Jatropha curcas L.*;

- Avaliar a influência da acidez dos catalisadores no rendimento em ésteres etílicos para a reação de esterificação do ácido oleico e transesterificação do óleo de *Jatropha curcas L.* neutralizado;
- Avaliar a influência da acidez dos catalisadores no rendimento em ésteres etílicos para a reação de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de *Jatropha curcas L.* com diferentes teores de ácidos graxos livres;

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biodiesel

O setor de transporte é mundialmente conhecido como um grande consumidor de energia (DEMIRBAS, 2008) e, neste cenário, o biodiesel representa uma alternativa “verde” ao diesel de petróleo. Considerado um combustível limpo, biodegradável, não tóxico, produzido a partir de lipídios renováveis encontrados em óleos vegetais, gorduras animais e outros materiais graxos, o mesmo pode ser utilizado puro ou como aditivo, devido às propriedades análogas ao combustível mineral, não exigindo modificações mecânicas ou despesas com manutenção em motores ciclo Diesel (BERRIOS et al., 2007, CAVALCANTI-OLIVEIRA et al., 2011; CHONGKHONG; TONGURAI; CHETPATTANANONDH, 2009; MA; HANNA, 1999).

Knothe et al. (2006) citam que, além de possuir praticamente todas as propriedades compatíveis com o diesel de petróleo, o biodiesel possui vantagens adicionais, que o elevam a um patamar de opção eficiente ao combustível fóssil, sendo estas:

- É derivado de matérias primas renováveis e de ocorrência mundial;
- É biodegradável;
- Gera redução nas principais emissões dos gases de exaustão;
- Possui alto ponto de fulgor, o que lhe confere manuseio e armazenamento mais seguros;
- Excelente lubricidade.

Em um estudo realizado pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana, a utilização de uma mistura de 20% de biodiesel, oriundo de óleo de soja, em diesel mineral, levou a uma diminuição de 10,1% de materiais particulados (que penetram nos pulmões), 11% de monóxido de carbono e 21,1% de hidrocarbonetos. O mesmo estudo apontou um aumento de 2% nas emissões de NO_x (óxidos de nitrogênio), advindo do próprio ar, durante a combustão, uma vez que o biodiesel não possui moléculas nitrogenadas (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002). Para Knothe et al. (2006), além do aumento na emissão de óxidos de nitrogênio, o biodiesel possui outras desvantagens em relação ao diesel mineral, tais como alto custo, baixa estabilidade quando exposto ao ar e propriedades de fluxo desfavoráveis em países com baixas temperaturas médias, como na América do Norte.

Visando à valorização das vantagens do uso de biodiesel, cada país produtor regulamenta de forma específica a produção e utilização, bem como a qualidade do produto final. No Brasil, as especificações são semelhantes à americana e à europeia, lembrando que a importância final da utilização do biodiesel é que sua mistura com diesel mineral atenda as especificações do mesmo, principalmente, quanto às exigências dos sistemas de injeção, filtração e exaustão do motor (HOLANDA, 2004).

Além das vantagens ambientais, a produção e comércio do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável, além de perspectivas para a redução das importações de óleo diesel, diminuindo a dependência internacional (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013a).

Indiretamente, a produção e uso do biodiesel trazem efeitos nas economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens de serviço. Com a ampliação do mercado do biodiesel, milhares de famílias brasileiras são beneficiadas com o aumento de renda proveniente do cultivo e comercialização das plantas oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013a).

Tais vantagens atraíram, nos últimos anos, investimentos para o desenvolvimento dos biocombustíveis no país, contribuindo para tornar o Brasil como um dos maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma capacidade instalada de cerca de 5,8 bilhões de litros por ano (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013a).

2.2 Biocombustíveis - Cenário brasileiro

Por estar situado em uma região geográfica com grandes vantagens agronômicas associadas à disponibilidade hídrica, o Brasil possui o maior potencial para a produção de energia renovável de todo o planeta, alcançando a posição de pioneiro no uso de biocombustíveis. Segundo a Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (2013b), cerca de 45% da energia consumida no Brasil provém de fontes renováveis, contra 14% no resto do mundo.



Figura 2. 1 - Evolução dos biocombustíveis no Brasil.

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2013b).

Biocombustíveis são compostos derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2013b).

Historicamente, a utilização de biocombustíveis no Brasil teve início após o primeiro choque do petróleo, com a instituição do Programa Nacional do Alcool (Pró-Alcool), criado pelo decreto nº 76.593/75, que incentivou a substituição dos combustíveis veiculares derivados de petróleo por álcool (BRASIL, 2013a). Desde então, sua evolução na produção e uso no cenário nacional se tornou constante, como pode ser visualizado na Figura 2.1.

Em dezembro de 2004 o governo federal lançou oficialmente o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com o objetivo de implementar de forma sustentável, técnica e econômica a produção e uso do biodiesel, com enfoque na

inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (BRASIL, 2013b).

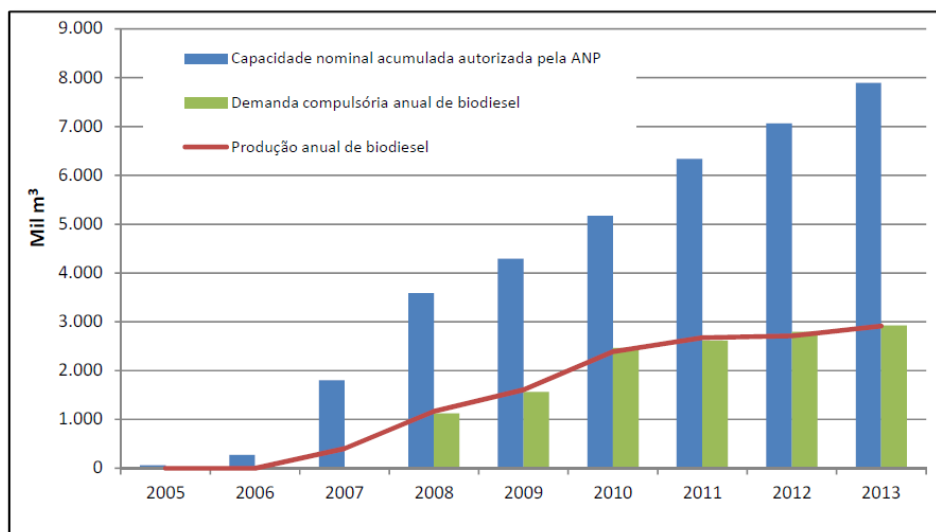


Figura 2. 2 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis, no Brasil.

Fonte: Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (2014).

De forma quase que momentânea, em janeiro de 2005, por meio da lei n° 11.097, o biodiesel foi introduzido de forma obrigatória na matriz energética nacional (BRASIL, 2013c). Assim, a adoção deveria ocorrer de forma gradual, iniciando-se com a mistura de 2% (B2), até 2008, e atingindo a mistura de 5% (B5), até 2013. Porém, como estabelecido pela resolução n° 06/2009 do Conselho Nacional de Pesquisas Energéticas, desde janeiro de 2010 todo óleo diesel comercializado no Brasil possui 5% em volume de biodiesel (BRASIL, 2013d).

Um aumento significativo na produção de biodiesel foi verificado a partir de 2005, em virtude das medidas governamentais adotadas e aumento da capacidade autorizada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, como pode ser visualizado na Figura 2.2.

De acordo com o boletim mensal de biodiesel, para o mês de julho/2014, a maior capacidade total autorizada se encontra na região Centro-Oeste, com um total de 9.484,25 m³ dia⁻¹, seguido pela região Sul, com 7.300,33 m³ dia⁻¹. As regiões Sudeste, Nordeste e Norte somam 4.371,21 m³ dia⁻¹, totalizando uma produção diária de

21.155,79 m³ em território nacional. Com o fornecimento da autorização para a construção de mais quatro unidades novas, a capacidade se elevará 1.276,72 m³ dia⁻¹, um aumento de mais de 6% da capacidade total (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2014).

2.3 Matérias-primas

Qualquer lipídeo de origem animal ou vegetal pode ser considerado adequado para a produção de biodiesel. Vários fatores, como a disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustível determinarão qual o potencial de uma matéria-prima a ser adotada na produção comercial (KNOTHE et al., 2006).

A capacidade instalada de produção de biodiesel utiliza matérias primas de diferentes fontes graxas. De acordo com o boletim mensal de julho/2014, no Brasil são utilizados, principalmente, óleo de soja (80,35%) e gordura bovina (17,63%), seguidas por outros materiais graxos (0,79%), óleo de fritura (0,62%), gordura de porco (0,44%), óleo de algodão (0,11%), gordura de frango (0,05%) e óleo de palma (0,01%). (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2014).

Devido a uma maior produção regional ou disponibilidade de acesso a estas matérias primas, cada região produtora possui um perfil de utilização. O óleo de soja foi utilizado em 64,19% e 76,95% da produção nas regiões Centro-Oeste e Sul, respectivamente. A região Norte destacou-se pela utilização de 49,24% de gordura bovina na produção e toda a utilização de gordura de frango foi concentrada na região Sul, bem como o óleo de palma na região Nordeste (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2014).

Para o cenário mundial, cabe ressaltar que mais de 95% da matéria prima utilizada na produção de biodiesel são originárias de óleos comestíveis, considerados matérias primas de primeira geração. A utilização destas matérias primas tem gerado problemas a nível mundial, principalmente, quanto ao impacto em mercados consumidores e segurança alimentar, devido ao deslocamento de áreas de cultivo alimentício para fins energéticos. Isto leva a uma diminuição da produção e oferta de alimentos, refletindo, conseqüentemente, na alta dos preços (AHMAD et al., 2011).

Levando-se, também, em consideração o alto impacto da matéria prima, de 70 a 85% do custo total de produção, a investigação de matérias-primas de menor custo representa uma estratégia utilizada para melhorar a viabilidade econômica da produção de biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

Óleos vegetais não refinados são adequados para a reação e podem ser de 10 a 15% mais baratos que os óleos refinados. Para Ahmad et al. (2011), os óleos não comestíveis, juntamente com as gorduras animais, fazem parte da segunda geração de matérias primas para a produção de biodiesel. De acordo com o autor, uma série de trabalhos encontrados na literatura reporta a utilização de diferentes matérias primas de segunda geração para a produção de biodiesel, tais como óleo de jojoba (AWAD et al., 2014), óleo de salmão (REYES; SEPÚLVEDA, 2006), óleo de sementes de tabaco (UTSA, 2004), gorduras animais (DIAS et al., 2012) e óleo de pinhão manso (CORRO et al., 2012).

Além disso, algumas vantagens como a geração de coprodutos, com funções úteis em outros processos químicos ou geração de calor, e um combustível com um maior número de cetano (a partir de gordura animal) comprovam os benefícios da utilização das matérias primas de segunda geração para a produção de biodiesel (AHMAD et al., 2011; GÜRÜ et al., 2009).

Dentre as matérias primas de segunda geração, o pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) tem chamado a atenção de pesquisadores por todo o mundo, devido ao elevado teor de óleo e por possuir várias das características anteriormente apresentadas para a utilização deste tipo de matéria prima na produção de biodiesel.

2.4 O Pinhão manso - *Jatropha curcas* L.

O pinhão manso (*Jatropha curcas*) pertence à família *Euphorbiaceae*, a mesma da mamona, e possui seu nome científico advindo do grego, *iatrós* (doutor) e *trophé* (comida), devido às propriedades medicinais apresentadas (GÜBITZ; MITTLEBACH; TRABI, 1999; HELLER, 1996). A nomenclatura *curcas* deve-se ao nome comum para o pinhão manso em Malabar - Índia (CORRELL; CORRELL, 1982).

Pesquisadores consideram a América Central, mais precisamente o México, como o seu local de origem (HELLER, 1996). No século XVIII os portugueses, com o interesse de aproveitar as terras inóspitas, levaram a planta para o arquipélago de Cabo Verde, o qual constituiu um importante fator econômico interno, tornando o país um dos

maiores produtores e exportadores mundiais de sementes (DRUMOND; ARRUDA; ANJOS, 2008). Posteriormente, a planta disseminou-se por vários países, sendo predominantemente cultivada na América Central e do Sul, sudeste Asiático, Índia e África (GÜBITZ; MITTLEBACH; TRABI, 1999).

Popularmente conhecido no Brasil como pinhão-paraguaio, pinhão-de-purga, pinhão-de-cerca, grão-de-maluco, purgante-de-cavalo, manduigaçu, mandubiguaçu, figo-do-inferno, purgueira, pinhão croá, turba, tartago, entre outros (ARRUDA et al., 2004), o pinhão manso possui sua distribuição geográfica bastante vasta por conta da sua rusticidade e resistência a longas estiagens, pragas e doenças. Considerada uma planta adaptável a condições climáticas muito variáveis, é encontrada desde a região Nordeste até os estados de São Paulo e Paraná. Desenvolve-se bem tanto em regiões tropicais secas como nas zonas equatoriais úmidas, tanto em terrenos ao nível do mar, até 1.200 m de altitude, sendo o seu cultivo mais indicado em regiões que apresentem entre 500 e 800 m de altitude (DRUMOND; ARRUDA; ANJOS, 2008).

2.4.1 Óleo de *Jatropha curcas* L.

Segundo Adam (1953), o rendimento apresentado durante a colheita do *Jatropha curcas* L. é de 4 a 5 kg de fruto por planta. Para Carnielli (2003), dependendo das condições utilizadas no plantio, são obtidos, no mínimo, duas toneladas de óleo por hectare, valores que corroboram com os fornecidos pelo Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (2007) para o cenário brasileiro de cultivo de oleaginosas, como demonstrado na Tabela 2.1.

Tabela 2. 1 - Oleaginosas de cultivo nacional.

Espécie	Produtividade (Ton./ha)	% Óleo	Rendimento (Ton. de óleo/ha)
Algodão	0,86 a 1,4	15	0,1 a 0,2
Amendoim	1,5 a 2	40 a 43	0,6 a 0,8
Dendê	15 a 25	20	3 a 6
Girassol	1,5 a 2	28 a 48	0,5 a 0,9
Mamona	0,5 a 1,5	43 a 45	0,5 a 0,9
Pinhão Manso	2 a 12	50 a 52	1 a 6
Soja	2 a 3	17	0,2 a 0,4

Fonte: Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (2007).

Na Tabela 2.1 verifica-se que o *Jatropha curcas L.* apresenta valores de rendimento e produtividade inferiores somente aos apresentados pelo dendê, porém com o maior conteúdo de óleo entre todas as espécies listadas. Comparado com a soja, oleaginosa utilizada em maior quantidade para a produção comercial de biodiesel em território nacional, apresenta uma superioridade de mais de 60% em tonelada de óleo por hectare cultivado. Além disso, o óleo das sementes é de fácil extração por prensagem. De acordo com Singh e Bargale (2000), este é o método mais simples de extração de óleo das sementes, o qual se caracteriza por apresentar coloração amarela fraca e baixa viscosidade (AKINTAYO, 2004; ARRUDA et al., 2004).

O óleo de *Jatropha curcas L.* é composto principalmente pelos ácidos oleico e linoleico, e em menores quantidades, pelos ácidos palmítico e esteárico (AKINTAYO, 2004). Jain e Sharma (2010) confirmaram o identificado por Akintayo (2004) de modo que obtiveram uma composição de 38,6% e 36,0% de ácido oleico e linoleico, respectivamente e 14,1% de ácido palmítico e 6,8% de ácido esteárico. Foidl et al. (1996) analisaram amostras de óleo de pinhão manso de duas localidades, Nicarágua e Cabo Verde, e verificaram uma diferença de composição entre ambos, de modo que, para a primeira espécie foram encontrados valores de 34,3% e 43,2% dos ácidos oleico e linoleico, respectivamente, enquanto que para a segunda espécie, a composição teve contribuição de 44,7% de ácido oleico e 31,4% de ácido linoleico. De acordo com Achten et al. (2008), a qualidade final do óleo extraído depende tanto da interação com o meio ambiente quanto da genética da planta, o que pode explicar os resultados apresentados por Gübitz, Mittlebach e Trabi (1999), que, após revisão da literatura, indicaram uma faixa entre 34,3 e 45,8% para a composição em ácido oleico e entre 29,0 e 44,2% para o ácido linoleico.

Aliando-se a alta produtividade fornecida pela planta com a toxicidade apresentada pelo óleo extraído, que, segundo Adolf, Opferkuch e Hecker (1984), é ocasionada pela presença de ésteres de forbol no óleo, o qual não permite sua utilização para fins alimentícios, esta matéria prima reúne condições necessárias para sua utilização na produção de biodiesel. Desta maneira, cabe investigar, dentre os métodos de síntese já conhecidos, o que torne sua produção técnica, ambiental e economicamente mais viável.

2.5 Métodos de síntese de biodiesel

2.5.1 Síntese de biodiesel em meio homogêneo por transesterificação

De acordo com Ramos et al. (2011), a reação de transesterificação é o principal método de produção de biodiesel. O processo consiste na reação de um triacilglicerídeo com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador. Esta reação é composta de três etapas consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos, ésteres e glicerol, consecutivamente.

Apesar da estequiometria da reação exigir três mols de álcool para cada mol de triacilglicerídeo, como mostrado na Figura 2.3, é comum a utilização de um excesso de álcool para promover o deslocamento químico da reação, favorecendo a formação dos ésteres e, conseqüentemente, aumentando seu rendimento (MA; HANNA, 1999).

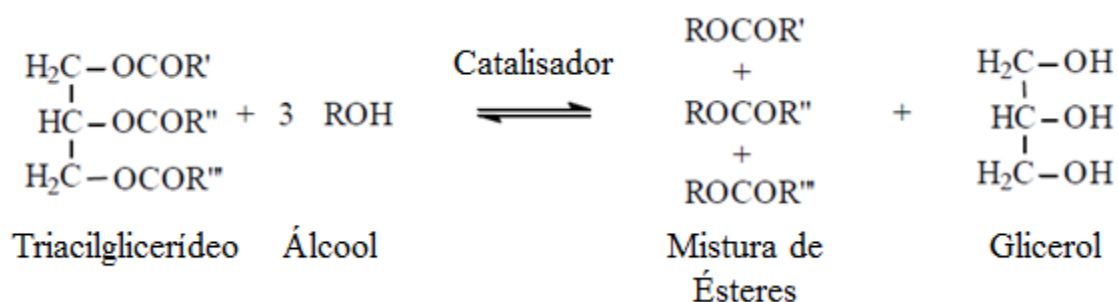


Figura 2. 3 - Reação de transesterificação. R, R', R'' e R''' são cadeias carbônicas.

Fonte: Adaptado de Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998)

Quando a reação é catalisada por uma base, a transesterificação segue o mecanismo descrito na Figura 2.4, em que a base B reage com o álcool produzindo um ácido conjugado BH^+ e um alcóxido (1). Este realiza um ataque nucleofílico ao grupo carbonila do triacilglicerídeo, gerando um intermediário tetraédrico (2). O intermediário elimina uma molécula de éster e forma outro íon alcóxido (3), que, ao se combinar com o ácido conjugado BH^+ , produz um diacilglicerídeo e regenera a base B (4). Com a repetição deste processo por mais dois ciclos tem-se a formação de mais duas moléculas de ésteres e uma molécula de glicerol (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; RAMOS et al., 2011).

De acordo com Lu et al. (2009), por se tratar de uma matéria prima com alto teor de ácidos graxos livres, o óleo de *Jatropha curcas L.* não deve ser utilizado diretamente

no processo de transesterificação alcalina, devido a possibilidade de reação dos ácidos graxos livres com o catalisador básico, formando sabão. Esta reação secundária acarreta problemas de aumento de viscosidade, formação de emulsões, problemas de separação de produtos e subprodutos e reduz a eficiência do catalisador, com consequente diminuição na produção de ésteres (LU et al., 2009; RAMOS et al., 2003; ENWEREREMADU; MBARAWA, 2009).

Como alternativa ao método convencional de síntese de biodiesel, tem-se a reação de transesterificação catalisada por ácidos, orgânicos ou inorgânicos. A transesterificação ácida segue o mecanismo mostrado na Figura 2.5 para um monoacilglicerídeo. Porém, segundo Stoffel, Chu e Ahrens (1959), este mecanismo pode ser considerado para di- e triacilglicerídeos. Assim, primeiramente, há a protonação do grupo carbonila do monoacilglicerídeo (I), levando à formação do carbocátion (II), que, ao sofrer o ataque nucleofílico do álcool, produz o intermediário tetraédrico (III). Este, por sua vez, elimina o glicerol para a formação do éster (IV) e, também, regenera o catalisador H^+ , que pode reagir com outras moléculas de monoacilglicerídeos, formando novas moléculas de ésteres (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

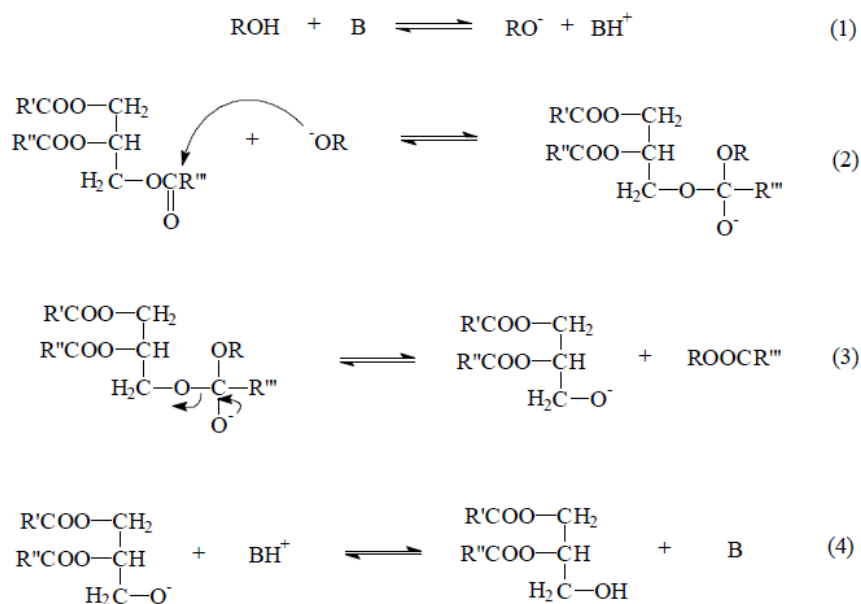


Figura 2. 4 - Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio alcalino. R, R', R'', e R''' são cadeias carbônicas

Fonte: Adaptado de Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998)

O emprego de catalisadores ácidos na reação de transesterificação traz como uma das vantagens a possibilidade deste ser um pré-tratamento para óleos ácidos, reduzindo o teor de ácidos graxos livres e possibilitando a posterior utilização de um catalisador alcalino convencional para os triacilglicerídeos remanescentes (CANACKI; GERPEN, 2001). Berchmans e Hirata (2008) realizaram uma pré-esterificação ácida em óleo bruto de *Jatropha curcas L.*, seguida de transesterificação básica, para a produção de biodiesel. Devido ao alto teor de ácidos graxos livres na amostra inicial (15%) a pré-esterificação utilizou H_2SO_4 ($1\% \text{ m m}^{-1}$) e a transesterificação básica utilizou NaOH ($1,4\% \text{ m m}^{-1}$). As condições reacionais utilizadas na segunda etapa, além da quantidade de catalisador já mencionada, foram de temperatura de 65°C , razão molar metanol:óleo de 0,24 e 2 horas de reação, resultando em 90% de rendimento em ésteres.

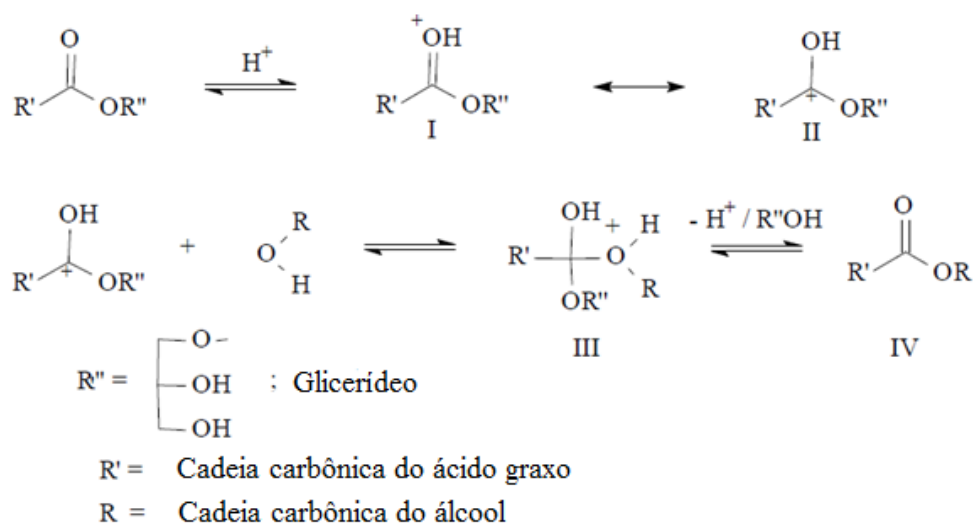


Figura 2. 5 - Mecanismo de transesterificação ácida.

Fonte: Adaptado de Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998)

No entanto, a utilização de duas etapas durante o processo produtivo pode torná-lo dispendioso, minimizando a vantagem apresentada pela utilização de uma matéria prima alternativa. Além disso, segundo Leung, Wu e Leung (2010), para matérias primas com elevado índice de acidez, a etapa de pré-tratamento pode não atuar de maneira eficiente na redução dos ácidos graxos livres, devido à grande quantidade de água produzida durante a reação, necessitando de um maior número de etapas e remoção de água entre um ciclo catalítico e outro.

2.5.2 Síntese de biodiesel em meio homogêneo por esterificação

A produção de ésteres também pode ser conduzida mediante a esterificação de ácidos graxos livres. Esta reação pode assumir grande importância para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas de alta acidez (RAMOS et al., 2011). A esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool, produzindo um mol de éster e um mol de água. A Figura 2.6 mostra o mecanismo de esterificação de ácidos graxos, em que R e R1 representam, respectivamente, as cadeias carbônicas do ácido graxo e do álcool. O mecanismo consiste, primeiramente, na protonação do grupo carbonila do ácido graxo (I), levando à formação um carbocátion (II). Este sofre um ataque nucleofílico do álcool, produzindo um intermediário tetraédrico (III), que, por sua vez, elimina água, levando à formação do éster (IV) e à regeneração do catalisador H^+ , podendo reagir com outros ácidos graxos.

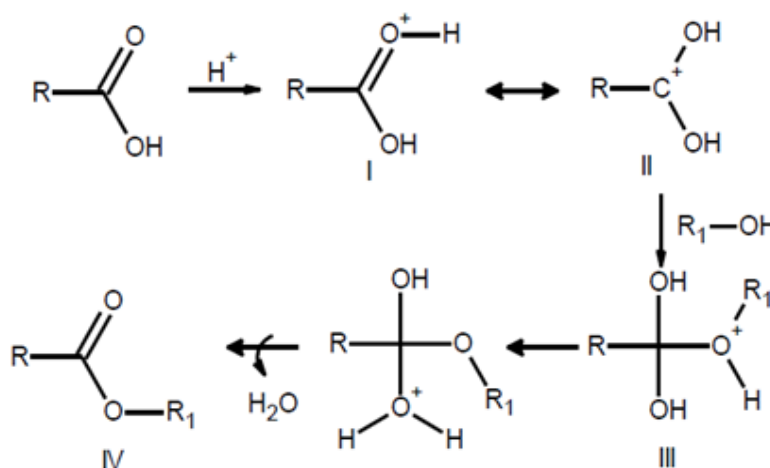


Figura 2. 6 - Mecanismo de esterificação de ácidos graxos livres.

Fonte: Adaptado de Brugnago (2011)

O uso de reações de esterificação está geralmente associado ao desenvolvimento de processos híbridos para a produção de biodiesel. Deste modo, o processo de esterificação simultânea à transesterificação, em que ácidos graxos livres são esterificados e triacilglicerídeos transesterificados concomitantemente pela ação de um catalisador ácido, tem despertado interesse para a utilização de matérias primas de baixa qualidade, como é o caso do óleo de *Jatropha curcas L.* (RAMOS et al., 2011).

Portanto, a utilização de catalisadores homogêneos ácidos para a síntese de biodiesel, por meio de um método híbrido de esterificação e transesterificação simultâneas, traz consigo a necessidade de um rigoroso controle da etapa de separação, podendo aumentar ainda mais o custo do processo produtivo, pois caso esta não seja realizada eficientemente, ácidos residuais podem acarretar problemas de corrosão para o motor, devido ao ataque às partes metálicas (KNOTHE et al., 2006).

Desta maneira, o desenvolvimento de novas rotas para a síntese de biodiesel tem sido uma prioridade nas últimas décadas e isto se deve à necessidade de se buscar alternativas rápidas, eficientes, que atendam à legislação técnica da produção de biodiesel e sejam economicamente viáveis e ambientalmente corretas. Assim, no sentido de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, sistemas catalíticos heterogêneos têm sido propostos para a produção de biodiesel.

2.5.3 Síntese de biodiesel em meio heterogêneo

A síntese de ésteres via catálise heterogênea apresenta algumas vantagens em relação ao meio homogêneo, no que diz respeito à geração de produtos mais puros (ésteres e glicerina), reutilização do catalisador sólido em novos ciclos, redução dos resíduos e/ou efluentes gerados, simplificação das etapas de separação, que são facilmente realizadas por simples filtração, facilidade de manuseio dos materiais, além de não gerar corrosão nas paredes internas dos reatores, como ocorre quando são utilizados catalisadores ácidos homogêneos, tais como, ácido clorídrico e sulfúrico (KIM et al., 2004; CORDEIRO et al., 2011). Tais características atendem de forma relevante boa parte das exigências para que o catalisador seja considerado industrialmente ótimo. Segundo Fogler (1992) estes requisitos são: ser estável nas condições reacionais, ter boa resistência ao atrito, possibilitar regeneração e apresentar baixos custos.

Estudos de simulação de processos para a produção de biodiesel utilizando catalisadores homogêneos (ZHANG et al., 2003) e heterogêneos (DOSSIN et al., 2006), também, comprovam a viabilidade da catálise heterogênea. De acordo com os resultados apresentados por ZHANG et al. (2003), 88 toneladas de hidróxido de sódio são necessárias para a produção de 8.000 toneladas ano⁻¹ de biodiesel. Dados apresentados por Connemann e Fischer (1998 apud Dossin et al., 2006) mostram a utilização de 3 a 4 kg de catalisador por tonelada de biodiesel produzido em plantas

industriais, totalizando mais de 300 toneladas de catalisador homogêneo para uma produção anual entre 80.000 e 125.000 toneladas de biodiesel. Ambos os valores são largamente maiores que as 5,7 toneladas de óxido de magnésio, catalisador sólido, utilizada para a produção anual de 100.000 toneladas de biodiesel, conforme os dados apresentados por Dossin et al. (2006).

A principal limitação encontrada no que se refere ao emprego de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel é que estes não se apresentam tão ativos quanto os homogêneos. Assim, as reações se processam em uma velocidade relativamente menor, e, em geral, necessitam de condições reacionais mais severas ou tempos de reação maiores para alcançar valores de rendimento em ésteres similares aos obtidos no processo homogêneo (FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984). Entretanto, para Xie, Peng e Chen (2006), a catálise heterogênea apresenta potencial para promover métodos de síntese mais sustentáveis do ponto de vista ambiental e com simplificação dos processos de produção existentes.

Muitas classes de compostos químicos têm sido propostas como catalisadores potenciais para a produção de biodiesel, seja por processos de esterificação, transesterificação ou, ainda, ambos simultaneamente. Dentre estes catalisadores, podem ser citados as zeólitas, os óxidos e sais inorgânicos, os compostos de coordenação, as resinas de troca iônica, os ácidos e bases orgânicos, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), os óxidos estruturados, os hidroxissais lamelares e os carboxilatos lamelares (CORDEIRO et al., 2011). É importante salientar que muitos destes catalisadores heterogêneos ainda se encontram em estágios iniciais de desenvolvimento e alguns, propostos na literatura como sólidos, podem sofrer lixiviação com facilidade, caracterizando o processo como uma catálise homogênea, ou ainda sofrem modificações durante a reação, comprometendo o reuso do material e a reciclagem das espécies químicas (WEN et al., 2010; YOO et al., 2010)

Suppes et al. (2004) estudaram diversos sólidos na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. Entre os catalisadores testados estavam as zeólitas NaX e ETS-10, em suas formas puras e, também, impregnadas com diferentes metais. Além destes, foram utilizados metais em suas formas puras, para a promoção da reação, tais como níquel e paládio, entre outros. Dentre todos os catalisadores testados, a zeólita ETS-10 não impregnada apresentou o melhor resultado, com 92% de rendimento em ésteres, na temperatura de 100°C, razão molar 1:6 e 3 horas de reação.

Diversos óxidos foram utilizados por Kawashima, Matsubara e Honda (2008) para sintetizar biodiesel, utilizando óleo de canola como matéria prima. As reações foram realizadas a 60°C, razão molar metanol:óleo de 6:1, 1 g de catalisador (o valor da massa de óleo não foi fornecido no trabalho) e tempo de reação de 10 horas. Os resultados mostraram um rendimento em ésteres metílicos na faixa de 90%, para os catalisadores CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaZrO_3 e CaO-CeO_2 .

Brahmkhatri e Patel (2012) realizaram a esterificação do ácido láurico utilizando o heteropoliácido 12-fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) impregnados em peneira molecular MCM-41. A reação foi conduzida utilizando 1-butanol e as condições ótimas encontradas foram com temperatura de 90°C, razão molar 1:2, 0,2 g de catalisador impregnado com 30% de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (o valor da massa de óleo não foi fornecido no trabalho) e tempo de reação de 3 horas, para uma conversão de 95% de laureato de butila. Além disso, os autores testaram a reutilização do catalisador e verificaram que sua atividade catalítica é estável, não apresentando diferença significativa de rendimento em ésteres após quatro ciclos de reação.

Gonçalves et al. (2011) promoveram a otimização das condições de reação para a esterificação dos ácidos láurico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico. Como catalisador heterogêneo foi utilizado o ácido nióbico calcinado a 200°C h^{-1} . As condições ótimas encontradas pelos autores foram temperatura de 150°C, razão molar metanol:óleo 1:2, 20% de catalisador em relação a massa de óleo e 1 hora de reação. Os resultados mostraram um rendimento em ésteres na faixa de 70% para os ácidos láurico, oleico e linoleico, enquanto que para os ácidos palmítico e esteárico, os valores máximos obtidos foram de 60% e 45%, respectivamente.

Os trabalhos acima relacionados apresentam a potencialidade de utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, por meio das reações de transesterificação, quando são utilizadas matérias primas de caráter comestível e baixos valores de acidez, e também por esterificação, quando são utilizados ácidos graxos. Alguns trabalhos apresentaram a utilização de matérias primas com elevado teor de ácidos graxos livres, como o caso do óleo de *Jatropha curcas L.*, sugerindo a reação ocorre pelo mecanismo de esterificação e transesterificação simultâneas.

Utilizando sebo bovino de alta acidez (56 mg KOH g^{-1}) como matéria prima, Soldi et al. (2009) testaram polímeros sulfonados sintetizados a partir de poliestireno linear, para a reação de esterificação e transesterificação simultâneas na produção de biodiesel. O rendimento obtido utilizando etanol (pureza 98%) foi de 70% a 64°C, razão

molar 100:1, 20% de catalisador e tempo de reação de 18 horas. Segundo os autores, a reatividade do catalisador foi atribuída ao número de sítios ativos sulfonados presentes na resina e, também, às suas características, que propiciaram melhor transferência de massas durante a reação e um maior aproveitamento dos sítios ativos.

Olutoye e Hameed (2013) utilizaram metanol e óxido de alumínio (Al_2O_3) modificado com íons magnésio e zinco como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel a partir de matérias primas alternativas, tais como óleo de coco, óleo de palma, refinado e resíduo de fritura, e óleo de palmiste, extraído da amêndoa do fruto, com variados valores de índice de acidez, tais como 0,73, 2,69, 8,07 e 1,23 mg KOH g^{-1} , respectivamente. Para a amostra mais ácida (óleo de palmiste), o rendimento mais alto em ésteres foi de 80% obtido após 6 horas de reação, 8% de catalisador, 158°C e razão molar 16:1, para a esterificação e transesterificação simultâneas. Além disso, a caracterização do produto final mostrou uma acidez de apenas 0,45 mg KOH g^{-1} , de ácidos graxos livres, comprovando a eficiência do catalisador.

Olutoye e Hameed (2011) também utilizaram os mesmos catalisadores sólidos para a síntese de biodiesel a partir de óleo de *Jatropha curcas L.* A acidez inicial do óleo foi de 14,47 mg KOH g^{-1} , o que também sugeriu o mecanismo de esterificação e transesterificação simultâneas para a reação. As condições ótimas foram obtidas com uma razão molar álcool:óleo de 11:1, temperatura de 182°C e 8,68% de catalisador, para um rendimento em ésteres metílicos de 94%. A acidez do produto final foi de 0,382 mg KOH g^{-1} , indicando a eficiência do catalisador em prover as reações simultâneas.

Rattanaphra et al. (2012) utilizaram zircônia sulfatada para a esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de canola, acidificado com ácido mirístico a 10% em massa. Foi obtido um rendimento em ésteres de 86%, a uma temperatura de 170°C , com 3% de catalisador em relação à massa de óleo e razão molar álcool:óleo de 1:20.

2.6 Zircônia Sulfatada

De acordo com Reddy e Patil (2009), sólidos ácidos apresentam aplicações em diversas áreas de importância econômica na indústria química, tais como alquilação, isomerização e reações de craqueamento. Dentro esta classe de catalisadores, o sulfato de zircônio, ou zircônia sulfatada, vem sendo relatado como um catalisador sólido ácido excelente, por apresentar atividade catalítica em uma ampla faixa de temperaturas.

Holm e Bailey (1962) sintetizaram e utilizaram a zircônia sulfatada pela primeira vez em reações de isomerização de hidrocarbonetos. No entanto, o interesse pelo catalisador foi intensificado somente no final da década de 70, quando Hino e Arata (1979) utilizaram a zircônia sulfatada na isomerização de butano a isobutano, a temperatura ambiente. Além disso, foi relatada a utilização do catalisador também em diversos outros tipos de reações, tais como acilação de compostos aromáticos, alquilação de Friedel-Craft, condensação de Knoevenagel, reação de Biginelli, nitração do clorobenzeno, dentre outras (REDDY; PATIL, 2009).

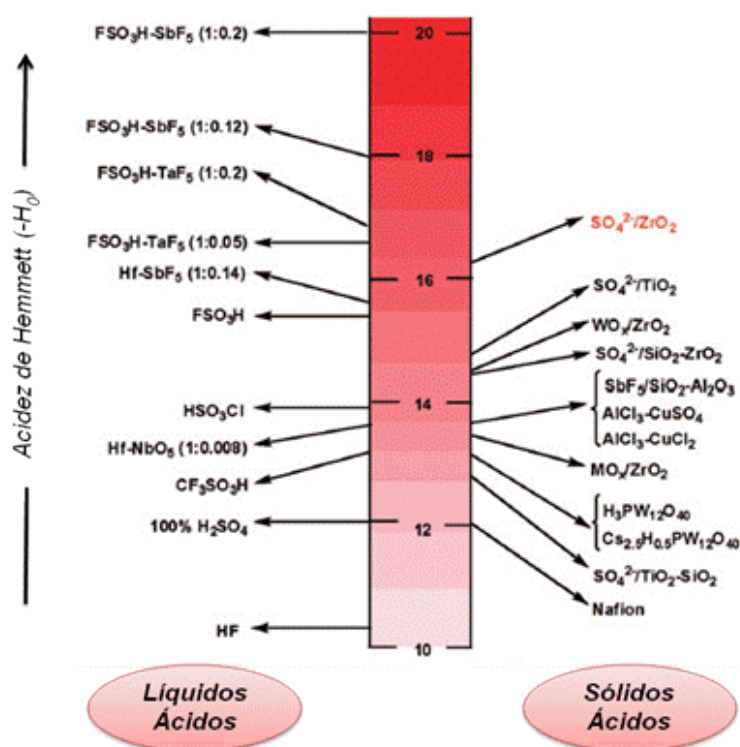


Figura 2. 7 - Acidez de Hammett para líquidos e sólidos ácidos.

Fonte: Adaptado de Reddy e Patil (2009).

A atividade da zircônia sulfatada está ligada a sua característica superácida, apresentando força ácida maior que o ácido sulfúrico 100%. Arata (1990) comparou a força ácida de diversos óxidos sulfatados utilizando o método de indicador de Hammett e, além de comprovar a superioridade da zircônia sulfatada, em comparação com o ácido sulfúrico 100%, concluiu que o material é o sólido com a maior acidez dentre todos os que foram analisados. A Figura 2.7 apresenta a escala de acidez de Hammett

para diversos líquidos e sólidos ácidos, destacando-se a zircônia sulfatada como o sólido mais ácido.

De acordo com Yadav e Nair (1999), as características ácidas da zircônia sulfatada estão diretamente ligadas ao seu método de preparação. Na literatura, diferentes metodologias são reportadas e as mesmas diferem entre si, principalmente, pelo tipo de precursor, de agente precipitante, de agente sulfatante e de método de impregnação, que também influenciam nas características estruturais e texturais do catalisador.

Segundo Sakharov et al. (1972), no método de precipitação, a reação heterogênea entre o hidróxido solúvel (agente precipitante) e o sal de zircônio (precursor do íon zircônio) leva a formação do hidróxido de zircônio. Para Yadav e Nair (1999), o tipo de precursor exerce um papel importante nas características texturais e conseqüentemente no desempenho do catalisador, enquanto que o agente precipitante possui efeito significativo na atividade do mesmo. Fărcaşiu e Li (1995) sintetizaram zircônia sulfatada pelo método de precipitação, utilizando $ZrO(NO_3)_2$ como agente precursor, uma solução concentrada de amônia como agente precipitante e ácido sulfúrico como agente sulfatante e obtiveram área específica de $91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Suja et al. (2002) utilizaram o mesmo método de precipitação e os mesmos agentes, precipitante e sulfatante, que Fărcaşiu e Li (1995), diferenciando-se somente no uso do nitrato de zircônio como precursor. A área específica obtida para a zircônia sulfatada sintetizada por Suja et al. (2002) foi de $44,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor menor que o obtido por Fărcaşiu e Li (1995), corroborando com a afirmação de Yadav e Nair (1999).

Além disso, para Sarzanini et al. (1995), quando a sulfatação é realizada no hidróxido de zircônio amorfo, o processo conduz a materiais com maior área específica, enquanto que, se o hidróxido de amorfo for calcinado anteriormente ao processo de sulfatação, a zircônia sulfatada resultante apresenta área específica menor. Os resultados obtidos por Fărcaşiu e Li (1995) sustentam a afirmação de Sarzanini et al. (1995), pois uma maior área específica foi obtida quando a síntese da zircônia sulfatada ocorreu pela sulfatação do material amorfo ($91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em comparação com a sulfatação do material pré cristalizado ($49,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Ao utilizarem os dois catalisadores na reação de isomerização do metilciclopentano, após um tempo de aproximadamente 30 horas de reação, os autores constataram que a zircônia sulfatada resultante da sulfatação do hidróxido de zircônio amorfo conduziu a uma conversão de 22,06%, enquanto que, para a amostra de zircônia sulfatada resultante da sulfatação do óxido de zircônio cristalino, a

conversão foi de 4,72%. Segundo Guo et al. (1994), a ordem da sulfatação também influencia na atividade da zircônia sulfatada, de modo que estruturas amorfas são mais ativas em relação a estruturas pré cristalizadas.

Além destes aspectos, o pH de precipitação da solução sol-gel, a concentração da solução e a temperatura de calcinação, também, são fatores que afetam diretamente as características do catalisador (YADAV; NAIR, 1999). Jung e Bell (2000) testaram diferentes metodologias, com diferentes pHs de precipitação da solução sol-gel, 1,5 e 10, e diferentes temperaturas de calcinação, entre 100°C e 900°C. Os resultados obtidos indicaram que a amostra sintetizada a pH 1,5 apresentou somente a fase monoclinica da zircônia sulfatada, enquanto que as amostras sintetizadas a pH final 10, apresentaram a fase tetragonal do catalisador. Corma et al. (1994) também realizaram experimentos para a verificação da influência do pH de precipitação da solução sol-gel nas características da zircônia sulfatada e obtiveram resultados semelhantes, de modo que a presença e a intensidade da fase tetragonal foi proporcional ao aumento do pH de precipitação. De acordo com Brum et al. (2011), uma maior quantidade da fase tetragonal implica maior acidez da zircônia sulfatada, que implicam em uma maior atividade do catalisador nas reações de esterificação e transesterificação ácidas.

Para a calcinação da zircônia sulfatada a literatura relata uma faixa larga de valores, tais como 400°C (SOHN; KIM, 1988), 580°C (NITTA; SAKOH; AOMURA, 1984), 630°C (TANAKA et al., 1990) e 725°C (KEOGH, SRINIVASAN; DAVIS, 1995). Tangchupong et al. (2010) demonstraram o efeito da temperatura de calcinação nas características texturais de duas amostras de zircônia sulfatada, uma sintetizada pelo método de precipitação e outra comercial. O incremento da temperatura de calcinação, de 450°C para 700°C provocou uma diminuição da área específica nas duas amostras, sendo que a redução foi de 232,2 m² g⁻¹ para 60 m² g⁻¹ na amostra sintetizada e de 187,1 m² g⁻¹ para 29,4 m² g⁻¹ na amostra comercial. Segundo Li et al. (2006), a superfície da zircônia sulfatada pode conter sulfatos instáveis, que podem ser reduzidos com o aumento da temperatura de calcinação, tendo como consequência a diminuição da área específica.

Tangchupong et al. (2010) também avaliaram o efeito da temperatura de calcinação na acidez das amostras, sintetizada e comercial, de zircônia sulfatada. O mesmo incremento de temperatura utilizado para a avaliação das propriedades texturais provocou uma redução de 3,3% e 88,7% da fase tetragonal nos catalisadores sintetizado e comercial, respectivamente. Como resultado, ambas as amostras apresentaram queda

na concentração de sítios ácidos, com uma redução de 917 para 432 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para a amostra sintetizada e 1881 para 58 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para a amostra comercial, conforme determinado pela análise de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃). De acordo com Morterra et al. (1993), tratamentos térmicos abaixo de 450°C afetam fracamente a superfície, que por sua vez, influenciam na covalência dos sulfatos superficiais, alterando assim a razão dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Ao passo que a temperatura da calcinação aumenta, o procedimento começa a afetar mais intensamente a superfície, bem como a concentração dos sulfatos existentes, chegando ao ponto de decomposição para a formação de SO₂ a temperaturas mais elevadas (BENSITEL et al., 1988, MORTERRA et al., 1994).

2.7 Conclusão da revisão bibliográfica

O biodiesel é considerado uma alternativa limpa, renovável e viável para o setor de transportes, um grande consumidor de energia. Possui suas propriedades análogas aos diesel e, desta maneira, pode ser utilizado como mistura ao combustível mineral ou também utilizado em sua forma pura.

Programas governamentais promoveram a produção e uso do biodiesel a partir de 2005, acarretando no anseio por pesquisas de novas fontes oleaginosas que possam suprir a demanda na sua produção. Dentre as matérias primas consideradas promissoras, o óleo de *Jatropha curcas L.* reúne uma característica considerada essencial para sua utilização para fins energéticos, que é a alta produtividade em óleo, sendo este impróprio para o consumo humano.

Devido ao alto teor de ácidos graxos livres presentes no óleo de *Jatropha curcas L.*, a transesterificação alcalina não é recomendada como rota de produção de biodiesel utilizando esta matéria prima. Desta maneira, a utilização de catalisadores ácidos se torna uma alternativa atrativa pelo fato da não relevância do conteúdo ácido presente no óleo, pois os mesmos são esterificados simultaneamente a reação de transesterificação ácida. Porém, quando utilizados catalisadores homogêneos ácidos, o processo de separação entre o catalisador e o biodiesel torna-se de extrema importância, pois falhas nesta etapa podem ocasionar problemas de corrosão em peças metálicas de motores. Assim, visando minimizar tais problemas, a produção de biodiesel utilizando catalisadores sólidos ácidos, tem despertado interesses do ponto de vista técnico e ambiental.

Dentre os sólidos utilizados para a produção de biodiesel, a zircônia sulfatada destaca-se por apresentar características ácidas que estão diretamente relacionadas com seu método de síntese. O método de precipitação apresenta-se como eficiente opção para a síntese da zircônia sulfata, de modo que, com a utilização de pH de precipitação mais alcalino para a solução sol-gel, a zircônia sulfatada resultante apresenta maior intensidade da fase tetragonal, responsável por sua acidez superficial. Desta maneira, sintetizado nas condições propícias, o catalisador demonstra enorme potencial para a promoção da reação de esterificação e transesterificação simultâneas visando à produção de biodiesel utilizando óleos de baixa qualidade, como o óleo de *Jatropha curcas* L..

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização físico-química do óleo de *Jatropha curcas L.*

As propriedades físico-químicas do óleo de *Jatropha curcas L.* foram determinadas no Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel (LCHBio), no Laboratório de Tecnologia Enzimática (LTE) e no Laboratório de Processos de Separação III (LPS-III) do departamento de engenharia química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM). Realizou-se experimentos para a obtenção do teor de umidade, viscosidade, densidade, índice de saponificação, acidez e composição em ácidos graxos.

3.1.1 Teor de umidade

Para a determinação do teor de umidade do óleo de *Jatropha curcas L.* utilizou-se um equipamento titulador Karl Fischer, marca Orion, modelo AF8 Volumetric Karl Fischer. Adicionou-se aproximadamente 0,5 gramas de amostra, previamente pesada em balança analítica, no recipiente do equipamento contendo um eletrodo que detecta a quantidade de reagente necessário para a titulação, que é feita automaticamente. Um software de gerenciamento do equipamento calcula a umidade a partir da massa de amostra adicionada e o volume de reagente utilizado na titulação.

3.1.2 Comportamento reológico

O comportamento reológico do óleo de *Jatropha curcas L.* foi determinado utilizando-se um reômetro digital marca Brookfield, modelo DV-III. Realizou-se a análise utilizando aproximadamente 10 mL de óleo, os quais foram acondicionados em um recipiente, interno ao equipamento, acoplado em banho térmico para o controle da temperatura. Em contato com o óleo, um pêndulo fazendo movimentos circulares em diferentes velocidades determina a viscosidade do material por meio da resistência imposta pelo mesmo à deformação. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 20, 40 e 60°C e os dados obtidos enviados diretamente para o software de gerenciamento do equipamento, que assume o modelo de fluido newtoniano e fornece a viscosidade nas diferentes temperaturas, com unidade expressa em cSt.

3.1.3 Densidade a 25 °C

Determinou-se a densidade do óleo de *Jatropha curcas L.* em temperatura ambiente (25°C), utilizando balões volumétricos de 10 mL, previamente calibrados em balança analítica. Foram realizadas cinco repetições para a determinação final da densidade, calculada pela relação:

$$D = \frac{m}{V} \quad (01)$$

em que:

D = Densidade do óleo (g mL⁻¹);

m = Massa da amostra de óleo (g);

V = Volume de óleo (mL).

3.1.4 Índice de saponificação

O índice de saponificação do óleo de *Jatropha curcas L.* foi determinado utilizando a metodologia proposta por Instituto Adolfo Lutz (2008). Primeiramente, pesaram-se 2 a 3 gramas de amostra em um erlenmeyer de 250 mL. Após, adicionaram-se 25 mL da solução alcoólica de KOH e conectou-se o mesmo em um condensador, deixando-se o sistema ferver suavemente até a completa saponificação da amostra (aproximadamente 30 minutos). Após o resfriamento, desconectou-se o condensador, adicionou-se 1 mL do indicador fenolftaleína e titulou-se a amostra com ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ até o aparecimento de uma coloração rósea, que deveria perdurar por aproximadamente 30 segundos. Realizou-se o mesmo procedimento com uma amostra branco, levando à fervura somente a solução alcoólica e titulando-se a mesma. O cálculo do índice de saponificação foi realizado utilizando-se a seguinte relação:

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{26,06 \cdot f \cdot (B - A)}{P} \quad (02)$$

em que:

f = Fator de correção da solução de HCl 0,5 mol L⁻¹;

B = Volume gasto na titulação do branco (mL);

A = Volume gasto na titulação da amostra (mL);

P = Massa da amostra (g).

Para a padronização da solução de ácido clorídrico utilizou-se a metodologia de titulação com carbonato de sódio. Primeiramente, em um cadinho de porcelana, cerca de 5 g de carbonato de sódio foram pesados e levados para secagem em mufla a 270°C h⁻¹. Após a secagem, o cadinho foi colado em dessecador, onde permaneceu por uma hora. Então, o carbonato de sódio foi transferido, ainda quente, para um pesa filtro que foi levado para um dessecador até o resfriamento do mesmo. Posteriormente o pesa filtro foi pesado e cerca de 1,3 g de carbonato de sódio foram pesados analiticamente e transferido para um Erlenmeyer. O pesa filtro foi pesado novamente e a diferença entre a massa do mesmo antes e após a retirada do carbonato de sódio foi considerada a massa de carbonato utilizada na titulação. Ao frasco Erlenmeyer foi adicionado cerca de 75 mL de água e a o conteúdo foi titulado com a solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ com adição de duas gotas de alaranjado de metila 0,1% como indicador. O cálculo do fator de correção foi realizado utilizando-se a seguinte relação:

$$\text{Fator de Correção } (f) = \frac{2 \cdot P}{0,106 \cdot V \cdot M} \quad (03)$$

em que:

P = Massa de carbonato de sódio usado na titulação (g);

V = Volume da solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ gasto na titulação (mL);

M = Molaridade da solução.

3.1.5 Índice de Acidez

A determinação da acidez do óleo de *Jatropha curcas* L. foi realizada seguindo também a metodologia proposta por Instituto Adolfo Lutz (2008). Deste modo, pesaram-se 2 g da amostra do óleo em um erlenmeyer de 125 mL. Após, adicionaram-se 25 mL de uma solução éter/álcool (2/1) e duas gotas do indicador fenolftaleína 1%. A

amostra foi titulada com solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até o aparecimento de uma coloração rósea, que deveria persistir por mais de 30 segundos. O cálculo do índice de acidez foi realizado utilizando-se a seguinte relação:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{V \cdot f \cdot 5,61}{P} \quad (04)$$

em que:

V = Volume da solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ gasto na titulação (mL);

f = Fator de correção da solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;

P = Massa da amostra (g).

Para a padronização da solução de hidróxido de sódio utilizou-se a metodologia de titulação com bifitalato de potássio. Primeiramente, retirou-se a umidade excessiva do bifitalato de potássio, em estufa a 105°C h^{-1} . Após resfriado, pesou-se 0,5 g do material e adicionaram-se 75 mL de água isenta de gás carbônico (água fervida por 3 a 5 minutos e resfriada sem o contato com o ar). Acrescentaram-se à solução duas gotas do indicador fenolftaleína a 1% e titulou-se o sistema com a solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ padronizada, até o aparecimento da coloração rósea, conforme descrito anteriormente. O cálculo do fator de correção foi realizado utilizando-se a seguinte relação:

$$\text{Fator de Correção (f)} = \frac{P}{0,2042 \cdot V \cdot M} \quad (05)$$

em que:

P = Massa de bifitalato de potássio usado na titulação (g);

V = Volume da solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ gasto na titulação (mL);

M = Molaridade de solução.

3.1.6 Composição em ácidos graxos

Para a análise da composição em ácidos graxos do óleo de *Jatropha curcas L.*, por cromatografia em fase gasosa, foi necessário converter a amostra em componentes de maior volatilidade, tais como os ésteres metílicos. Para tal, foi utilizado o método de derivatização apresentado por Visentainer e Franco (2006).

Devido ao alto índice de acidez apresentado pelo óleo de *Jatropha curcas L.*, utilizou-se a metodologia de esterificação de lipídeos proposta por Hartman e Lago (1973). Assim, pesaram-se entre 30 e 100 mg de amostra em um tubo de ensaio e adicionaram-se 4 mL de uma solução 0,5 mol L⁻¹ de NaOH em metanol. Fechou-se o tubo e este foi aquecido em banho até a dissolução total dos glóbulos de óleo. Esfriou-se o tubo em água corrente e adicionaram-se 5 mL de reagente esterificante (metanol). Novamente, o tubo foi aquecido em água fervente e, posteriormente, adicionaram-se 4 mL de solução saturada de cloreto de sódio e agitação vigorosa por aproximadamente 30 segundos. Por fim, adicionaram-se 5 mL do solvente hexano, sendo o tubo novamente agitado por 30 segundo. Deixou-se o sistema em repouso, por aproximadamente 120 minutos, em geladeira, coletando-se somente o sobrenadante (fase orgânica), para a análise posterior por cromatografia gasosa.

3.2 Síntese dos catalisadores

A zircônia sulfatada foi sintetizada utilizando-se a metodologia descrita por Corma et al. (1994). Primeiramente, sintetizou-se o hidróxido de zircônio por meio do método de precipitação, adicionando-se o oxiclreto de zircônio (IV) (Anidrol) sólido a uma solução 30% de hidróxido de amônia (Synth). A adição ocorreu sob agitação mecânica constante e vigorosa, a temperatura ambiente e variando-se o pH final de precipitação da solução sol-gel formada, em valores de 6, 7 e 8. Logo após a estabilização do pH final filtrou-se a amostra, lavando-a com água deionizada, para a retirada dos íons residuais de cloro. A torta obtida foi tratada em forno mufla, a 160°C/12 horas.

O processo de sulfatação dos hidróxidos produzidos ocorreu por impregnação da amostra com solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (Synth), durante uma hora, em agitação magnética, utilizando-se 5 mL de solução ácida por grama de amostra sólida. Ao final da etapa de sulfatação, filtrou-se a amostra, lavando-a também com água deionizada. Realizou-se o tratamento térmico da torta obtida em forno mufla, a 160 °C/12 horas. Por

fim, a amostra foi calcinada a $550^{\circ}\text{C}/3$ horas, com rampa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As amostras obtidas foram denominadas SZ6, SZ7 e SZ8.

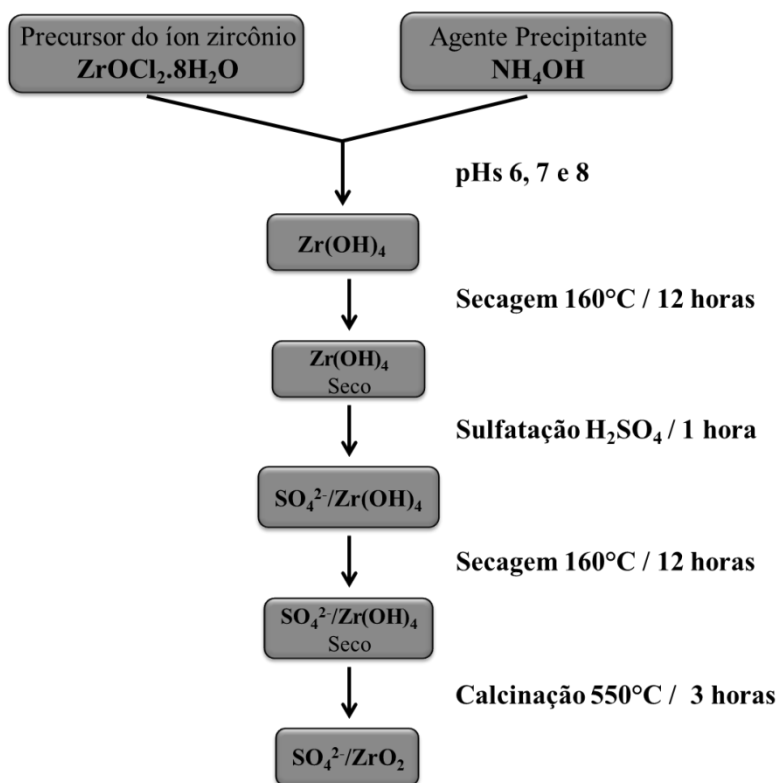


Figura 3. 1 - Representação esquemática do procedimento de síntese das amostras de zircônia sulfatada.

Com a finalidade de comparação, sintetizou-se uma amostra de zircônia seguindo a metodologia utilizada por Garcia et al. (2008), em que o oxiclreto de zircônio (IV), material precursor do íon zircônio (IV), foi diretamente calcinado em mufla, em condições estáticas, a $600^{\circ}\text{C}/5$ horas, com rampa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A amostra obtida foi denominada ZNS.

3.3 Caracterização dos catalisadores

As análises de difração de raios X e fisissorção de N_2 foram realizadas no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) enquanto que a análise de dessorção de NH_3 a temperatura programada foi realizada no Laboratório de Catálise (LC), localizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM). Para a análise de espectroscopia no infravermelho por

transformada de Fourier (FTIR), utilizou-se o Laboratório de Física, também localizado nas dependências da mesma instituição.

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras dos catalisadores sintetizados foi realizada por meio da análise de difração de raios X. O equipamento utilizado para a obtenção dos difratogramas raios X foi um difratômetro modelo XRD-6000, marca Shimadzu, utilizando $\text{CuK}\alpha$ como fonte de radiação (40 kV e 30 mA). Utilizou-se uma varredura angular de $20 < \theta < 65$ e velocidade de varredura de 1° min^{-1} nas amostras analisadas. O percentual das fases tetragonal e monoclinica foi determinado de acordo com a relação proposta por Vaudagna, Comelli e Fígoli (1997), qual seja:

$$X_t = \frac{100 \cdot \alpha \cdot I_t}{I_m + \alpha \cdot I_t} \quad (06)$$

em que:

$$\alpha = 0,81;$$

I_t = Intensidade integrada dos picos correspondentes à fase tetragonal;

I_m = Soma das intensidades integradas dos picos correspondentes à fase monoclinica.

3.3.2 Fisissorção de N_2

A determinação das características texturais das amostras de catalisadores sintetizados foi realizada por meio da técnica de fisissorção de N_2 . Utilizou-se um equipamento modelo ASAP 2020C, marca Micrometrics, para a realização das análises de fisissorção de N_2 a -196°C . Previamente à análise, aproximadamente 100 mg de cada amostra foram tratadas termicamente sob vácuo, durante 3 horas, a uma temperatura de 200°C . Os parâmetros texturais foram determinados a partir das isotermas de fisissorção, obtidas em uma faixa de pressão parcial (p/p_0) de 0,01 a 0,99. Os métodos de Brunauer, Emmett e Teller (1938) (BET) e de Barret, Joyner e Halenda (1951) (BJH)

foram utilizados para determinação dos parâmetros área específica e volume, distribuição do tamanho e diâmetro de poros, respectivamente.

3.3.3 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃)

A acidez total superficial das amostras de catalisadores sintetizados foi determinada pela técnica de adsorção de NH₃ seguida de dessorção a temperatura programada. Para a realização desta análise utilizou-se um equipamento modelo Chembet-3000, marca Quantachrome Instruments. Assim, primeiramente, pesaram-se entre 100 e 200 mg de amostra, que foram tratadas termicamente a 300°C h⁻¹ utilizando uma corrente de 90 cm³ min⁻¹ de nitrogênio. Em seguida, realizou-se a adsorção de amônia, utilizando-se uma mistura 5% NH₃ em N₂, com vazão de 90 cm³ min⁻¹, a 100°C, por um período de 30 minutos. Posteriormente, realizou-se a “limpeza” da amostra, também a 100°C, utilizando-se uma corrente de nitrogênio, com vazão de 90 cm³ min⁻¹, por 2 horas, para a retirada da amônia apenas fisissorvida. Finalmente, realizou-se a dessorção da amônia quimicamente adsorvida, com o aumento linear da temperatura, utilizando-se uma rampa de 10°C min⁻¹, na faixa de temperatura de 100 a 700°C.

3.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para a obtenção dos espectros no infravermelho das amostras sintetizadas foi utilizado um espectrofotômetro Vertex 70, marca Bruker, e a técnica de KBr pastilhado. Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, para 100 varreduras por análise. Anteriormente a análise, o KBr utilizado como referência (100% de transmitância), foi seco para evitar interferências pela presença de água. Para a realização das análises, 0,002 g de amostra foram pesadas e diluídas em 0,198 g de KBr e então pastilhadas para leitura no espectrofotômetro.

3.4 Avaliação Catalítica

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator Parr, modelo 4842, com volume interno de 160 mL. O sistema, em batelada, foi composto também por uma válvula, para retirada de amostras, e um sistema para controle de temperatura, velocidade de agitação e um transdutor de pressão.

O mesmo procedimento foi adotado em todos os testes realizados. Deste modo, pesaram-se, primeiramente, as massas do material graxo, o álcool, em razão molar material graxo:álcool de 1:10, e o catalisador no vaso do reator. Em caso de reação não catalítica, obviamente, o catalisador não foi adicionado ao sistema. Posteriormente, anexou-se o vaso ao corpo do reator, submetendo-o a uma purga, durante 10 minutos, com nitrogênio, antes de qualquer aquecimento ou agitação. Após a purga, iniciou-se o aquecimento do reator, programando-se a temperatura para 150°C. Ao atingir a temperatura de reação, iniciou-se a agitação do sistema (800 rpm), tomando este instante como o tempo inicial de reação. O tempo total de reação foi de 8 horas, para todos os ensaios realizados. Durante a reação foram retiradas amostras em tempos pré-determinados, para cada ensaio, coletando-se 0,5 mL de amostra em tubos de ensaio de 10 mL, visando a não provocar grandes mudanças no volume do meio reacional. Às mesmas, adicionou-se água deionizada, a 75°C, para a lavagem do produto de reação. A suspensão foi centrifugada, por 30 minutos, a 3500 rpm, visando à separação da fração de ésteres a ser analisada por cromatografia em fase gasosa. O sobrenadante foi transferido, por meio de uma pipeta automática de 1 mL para *vials* de 2 mL, os quais foram levados para secar em estufa a 75°C, por um período de 12 horas. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em um *freezer* a -8 °C.

3.4.1 Influência da acidez total do catalisador na reação de esterificação e transesterificação simultâneas

As amostras SZ6, SZ7 e SZ8 foram utilizadas como catalisadores nas reações de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de *Jatropha curcas L.* com etanol. Durante a reação foram retiradas 13 amostras, nos tempos de 10, 30, 50, 70, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420 e 480 minutos. Também, foi realizada uma reação não catalítica (branco), a fim de verificar a contribuição da reação de esterificação e transesterificação simultâneas não catalisada no rendimento em ésteres.

3.4.2 Influência da acidez total do catalisador nas reações de esterificação e de transesterificação

A amostra SZ8 foi utilizada como catalisador na reação de esterificação do ácido oleico (Synth) com etanol. Durante a reação foram retiradas 7 amostras, nos tempos de 30, 70, 120, 180, 240, 360 e 480 minutos. Também, foi realizada uma reação não

catalítica (branco), a fim de verificar a contribuição da esterificação não catalisada no rendimento em ésteres.

Para o estudo da transesterificação ácida do óleo de *Jatropha curcas L.*, com etanol, primeiramente, realizou-se a neutralização do óleo, a qual teve por objetivo eliminar os graxos livres presentes na amostra. Assim, primeiramente, colocou-se o óleo bruto de *Jatropha curcas L.* (acidez 7,03% em ácido oleico), em um béquer, adicionando-se água deionizada (10% do volume de óleo) ao mesmo. O sistema foi agitado de maneira branda para evitar a formação de emulsões. Após a agitação, o sistema foi colocado para repousar, ao abrigo de luz, por 72 horas. Após este período de separação o óleo sobrenadante foi recolhido em um recipiente adequado. Posteriormente, adicionou-se ao óleo uma solução básica de hidróxido de sódio (25% m v⁻¹), em uma proporção de 50% (v v⁻¹). A suspensão resultante foi centrifugada, por 10 minutos, a 3000 rpm, até a formação de três fases. Assim, verificou-se a formação de uma fase contendo a solução de hidróxido de sódio, uma fase contendo o glicerol e uma fase contendo o óleo neutralizado, a qual foi separada do meio. Repetiu-se este procedimento até a obtenção de uma acidez de 0,17% em ácido oleico. Após a completa neutralização armazenou-se o óleo neutralizado em frasco âmbar, ao abrigo de luz, calor e umidade.

A amostra SZ8 foi utilizada como catalisador na reação de transesterificação do óleo de *Jatropha curcas L.* neutralizado, com etanol. Durante a reação foram retiradas 7 amostras, nos mesmos tempos utilizados na reação de esterificação do ácido oleico. Também, foi realizada uma reação não catalítica (branco), a fim de verificar a contribuição da transesterificação ácida não catalisada no rendimento em ésteres

3.4.3 Influência da acidez total do catalisador em óleo com diferentes teores de ácidos graxos livres.

Para a obtenção do óleo de *Jatropha curcas L.* com níveis de acidez diferentes foi utilizado o mesmo procedimento de neutralização do óleo descrito em 3.4.2. Assim, partindo-se de um óleo bruto com acidez de 7,03% em ácido oléico, foram obtidas amostras de óleo com acidez final de 4,91%, 2,39% e 0,14% em ácido oléico. Ao óleo com menor acidez (0,14%) adicionou-se ácido oleico (Synth) até que a acidez do óleo atingisse 14,29% em ácido oleico. Desta maneira, em todos os casos, seguindo o procedimento descrito em 3.4, utilizou-se a amostra SZ8 para a esterificação e

transesterificação simultâneas do óleo de *Jatropha curcas L.* de diferentes valores de acidez. Durante a reação foram retiradas 7 amostras, nos mesmos tempos utilizados nas reações de transesterificação e de esterificação avaliadas individualmente.

3.5 Análise dos produtos de reação

As amostras dos produtos reacionais foram analisadas por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se um cromatógrafo Varian, modelo CP-3800, com detector de ionização de chama (DIC), contendo uma coluna capilar modelo DB-23, marca Agilent Technologies, de 30 m (comprimento) x 0,25 mm (diâmetro) x 0,25 μm (filme), específica de separação de ácidos graxos. A programação de temperatura da coluna iniciou-se em 140°C, com aquecimento até 250°C, a uma taxa de 5°C min^{-1} . A temperatura do detector foi de 220°C e do injetor de 260°C.

A identificação dos ésteres obtidos foi realizada por meio da comparação dos tempos de retenção das amostras na coluna cromatográfica com os tempos de retenção de uma amostra padrão FAME Mix (*fatty acid methyl ester*), marca Sigma-Aldrich, que consiste em uma amostra contendo 37 diferentes ésteres metílico, os quais incluem os ésteres contidos no óleo e no produto reacional analisados.

3.6 Quantificação dos produtos de reação

Para a quantificação dos produtos reacionais utilizou-se a metodologia de padronização interna, descrita por Visentainer e Franco (2006) e Visentainer (2012). Esta metodologia foi escolhida por ser menos sensível a erros de injeções (tamanho da amostra injetada) e variações instrumentais (fluxo do gás de arraste, temperatura da coluna etc.). Isso ocorre porque a amostra analisada e o padrão são injetados conjuntamente e os possíveis erros de injeções ou variações instrumentais ocorrem com ambos, cancelando-se mutuamente. O padrão interno (PI) utilizado foi o éster metílico tricosenóico 99% (Sigma-Aldrich). Este éster foi escolhido como padrão interno por não ser identificado como componente da amostra de ésteres produzidos ou presentes no óleo analisado, além de ser um composto estável, que permite a adição de uma quantidade precisa na amostra e, principalmente, apresenta a resposta próxima aos componentes encontrados no biodiesel produzido, requisitos considerados ideais para a utilização do padrão interno, segundo os autores.

De acordo com Visentainer e Franco (2006), como os ésteres de ácidos graxos respondem diferencialmente no detector de ionização de chama, é necessário utilizar um fator de correção para os ésteres em relação a um determinado padrão interno, que também é um éster (metílico). Tal fator é denominado de fator de correção teórico (F_{CT}), determinado teoricamente a partir do número de carbonos ativos e é apresentado por Visentainer (2012), para ésteres metílicos com diferentes números de carbonos ativos, utilizando diferentes padrões internos.

A partir da determinação destes parâmetros foi possível calcular a massa de ácido graxo na amostra, bem como a massa de éster etílico, utilizando a relação proposta por Visentainer (2012):

$$M_x = \frac{M_p \cdot A_x \cdot F_{CT}}{A_p} \quad (07)$$

em que:

M_x = Massa do EMAG ou do EEAG (Éster Metílico ou Éster Etílico de Ácido Graxo);

M_p = Massa do padrão interno (PI);

A_x = Área do EMAG ou do EEAG (Éster Metílico ou Éster Etílico de Ácido Graxo);

F_{CT} = Fator de correção teórico;

A_p = Área do padrão interno (PI).

Após a obtenção dos resultados, utilizou-se o *software* STATISTICA[®] versão 7.1 para a realização da análise de variância (ANOVA) dos dados obtidos com posterior teste de *Tukey (post-hoc)* com o objetivo de determinar o tempo de reação necessário para a obtenção do rendimento máximo em ésteres e o nível de significância das diferenças de rendimento máximo em ésteres etílicos apresentados pelos catalisadores sintetizados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização físico-química do óleo de *Jatropha curcas L.*

4.1.1 Teor de Umidade

O teor de umidade do óleo bruto de *Jatropha curcas L.* foi de $0,253 \pm 0,019\%$. Segundo Athié et al. (1998), os lipídios são hidrolisados por enzimas (lipases) em ácidos graxos livres e glicerol durante o armazenamento, quando a temperatura e o teor de água no fruto e sementes são elevados. Porém, o baixo valor apresentado pelo óleo analisado é considerado desprezível e pode contribuir de forma não significativa no processo de degradação. Alguns autores observaram valores de teor de umidade ainda menores, embora seja necessário destacar que esta propriedade é influenciada por inúmeros parâmetros. Assim, Foidl et al. (1996) analisaram o óleo extraído de variedades de sementes de *Jatropha curcas L.* da Nicarágua e obtiveram um valor de umidade de 0,07% e Oliveira et al. (2009) encontraram um teor de água de 0,052%, para óleo extraído de sementes da região Centro-Oeste do Brasil. Além disso, conhecer o valor do teor de umidade do óleo é importante, pois, segundo Park et al. (2010), na esterificação do ácido oleico com catalisadores heterogêneos a água presente no meio reacional pode levar ao envenenamento dos sítios ácidos do catalisador, contribuindo para uma diminuição do rendimento em ésteres.

4.1.2 Comportamento Reológico

Na Figura 4.1 são apresentados os valores de viscosidade em função da temperatura para o óleo bruto de *Jatropha curcas L.*. A partir dos dados apresentados na Figura 4.1 é possível observar um decréscimo aproximadamente linear da viscosidade do óleo com o aumento da temperatura de análise. Desta maneira, pode-se concluir que o óleo analisado apresenta comportamento newtoniano na faixa de temperaturas estudada.

Para a análise a 40°C, o valor obtido ($32,94 \pm 0,71$ cSt) é compatível com os valores observados na literatura. De fato, Melo et al. (2007) observaram uma viscosidade de 32,61 cSt para o óleo de *Jatropha curcas L.* extraído com solvente n-hexano, em soxlet. Forson, Oduro e Hammond-Donkoh (2009) obtiveram um valor de viscosidade de 36,9 cSt, utilizando a mesma temperatura e metodologia de extração de

Melo et al. (2007). Santos (2011) determinou a viscosidade a 40 °C de amostras de óleo de *Jatropha curcas L.* extraídas por prensagem e por solvente n-hexano, observando valores de 29,83 cSt e 38,23 cSt, respectivamente. A diferença de aproximadamente 22% nos valores obtidos foi atribuída à menor seletividade do processo de extração por prensagem, que proporciona a obtenção de óleo com maior conteúdo de fosfatídeos (gomas) e impurezas.

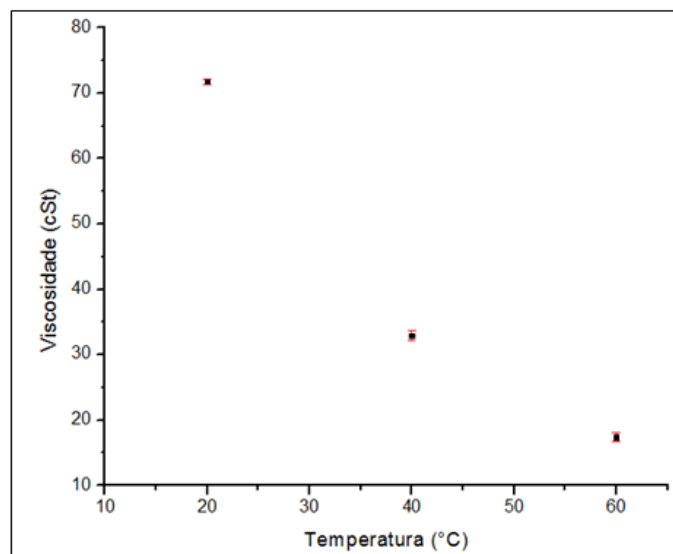


Figura 4. 1 - Comportamento reológico do óleo de *Jatropha curcas L.*

Cabe ressaltar, ainda, que a diferença nos valores encontrados para a viscosidade do óleo proveniente da mesma espécie oleaginosa está ligada às condições de armazenamento das sementes colhidas e posteriormente do óleo extraído, que, devido a reações hidrolíticas e de oxidação, favorecidas pela ação das enzimas lipase, fosfolipase e lipoxigenase, exercem influência sobre a viscosidade do material.

4.1.3 Densidade Relativa (25°C)

A densidade do óleo bruto de *Jatropha curcas L.* foi de $0,918 \pm 0,003 \text{ g cm}^{-3}$. Este valor está de acordo com os valores relatados por Divakara et al. (2009), que determinaram uma densidade de $0,916 \text{ g cm}^{-3}$, mesmo valor obtido por Lu et al. (2009) utilizando óleo extraído de uma variedade cultivada no sudoeste da China e próximo ao valor determinado por Foidl et al. (1996), que foi de $0,920 \text{ g cm}^{-3}$ para a densidade do óleo de sementes de *Jatropha curcas L.* da Nicarágua.

Este parâmetro é outro fator dependente das condições armazenamento, pois, segundo Gunstone (2004), a densidade do óleo diminui com a diminuição da sua massa molar, que está diretamente relacionada aos processos oxidativos do óleo apresentados anteriormente.

4.1.4 Índice de Saponificação

O índice de saponificação encontrado para o óleo bruto de *Jatropha curcas L.* foi $178,3 \pm 2,6$ mg KOH g⁻¹ de óleo, valor semelhante ao apresentado por Nzikou et al. (2009), que observou um valor de 167 mg KOH g⁻¹ óleo. Estes valores são um pouco menores do que os observados por Akbar et al. (2009), que obtiveram um índice de saponificação de 193,55 mg KOH g⁻¹, para amostras de óleo de *Jatropha curcas L.* extraído com hexano, em soxhlet, e do valor de 198 mg KOH g⁻¹ obtidos por Pramanik (2003) para uma amostra de óleo comercial. Por outro lado, Achten et al. (2008) reportaram que o índice de saponificação do óleo *Jatropha curcas L.* pode variar entre 102,9 a 209 mg KOH g⁻¹ de óleo, justificando a diferença nos valores encontrados na literatura.

Segundo Ribeiro e Seravalli (2004), o índice de saponificação é inversamente proporcional à massa molar dos ácidos graxos e triacilglicerídeos. Durante o processo de hidrólise ou oxidação enzimática, há a formação produtos de baixa massa molar, o que leva a um aumento do índice de saponificação do óleo, comprovando a influência das condições de armazenamento, assim como ocorre para a viscosidade e a densidade.

4.1.5 Índice de Acidez

O índice de acidez encontrado para o óleo bruto de *Jatropha curcas L.* analisado foi de $13,99 \pm 0,04$ mg KOH g⁻¹ (7,03% em ácido oleico). A acidez nos óleos pode variar de forma significativa e está relacionada com a natureza e o tipo de processamento das sementes, dentre outros fatores, conforme relatado por Corro et al. (2012), que determinaram uma acidez de 18,05 mg KOH g⁻¹ para o óleo de sementes de *Jatropha curcas L.* originárias da região semiárida do México extraído por prensagem, por Tiwari, Kumar e Raheman (2007), que observaram um valor de 28 mg KOH g⁻¹ para o óleo de *Jatropha curcas L.* de origem indiana e por Oliveira et al. (2009), que obtiveram um valor de 8,45 mg KOH g⁻¹ para o óleo de sementes de *Jatropha curcas L.*

da região Centro-Oeste brasileira obtido por extração com n-hexano, em soxhlet, Além disso, de acordo com Oliveira et al. (2006) e Rittner (1996), a acidez em óleos vegetais também decorre da hidrólise dos acilglicerídeos, provocada pela ação da enzima lipase existente nos grãos. Consequentemente, as condições de armazenamento e qualidade da matéria prima exercem influência significativa sobre a acidez dos óleos (NKAFAMIYA et al., 2007; CRAPISTE; BREVEDAN; CARELLI, 1999; SANTOS, 2011)

4.1.6 Determinação da Composição em Ácidos Graxos

A composição em ácidos graxos do óleo bruto de *Jatropha curcas L.* é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1 - Composição em ácidos graxos do óleo bruto de *Jatropha curcas L.*

Ácido Graxo	C18:1 (Oleico)	C18:2 (Linoleico)	C16:0 (Palmítico)	C18:0 (Esteárico)	C16:1 (Palmitoleico)
% m m⁻¹	41,7 ± 0,07	36,4 ± 0,09	13,3 ± 0,09	6,1 ± 0,01	0,8 ± 0,01

Como pode ser verificado na Tabela 4.1, há a predominância dos ácidos oleico e linoleico na composição (78,13% m m⁻¹) do óleo bruto analisado. Os resultados estão de acordo com as composições em ácidos graxos relatadas na literatura. Assim, Jain e Sharma (2010) determinaram valores de 38,6% para o ácido oleico e 36% para o linoleico, enquanto que Sarin et al. (2007) observaram valores de 43,1% e 34,4% para os ácidos oleico e linoleico, respectivamente.

Os ácidos palmítico e esteárico também foram observados na composição do óleo de *Jatropha curcas L.*, embora em quantidades menores, corroborando os valores obtidos no presente trabalho (Tabela 4.1). Deste modo, Kpoviessi et al. (2004) obtiveram uma composição nas faixas de 13 a 15% para o ácido palmítico e de 6,5 a 7,5% para o ácido esteárico, na análise do óleo de *Jatropha curcas L.* de diferentes regiões do Benin. Martín et al. (2010) reportaram uma maior quantidade de ácido linoleico (39%) em relação ao ácido oleico (35,2%), para óleo de *Jatropha curcas L.* de espécies cultivadas em Cuba. Segundo Achten et al. (2008), deve-se levar em conta que a qualidade final do óleo extraído depende de diversos fatores intrínsecos e extrínsecos à planta, tais como características do local (regularidade pluviométrica, tipo e fertilidade

do solo), genética, idade e manejo da planta (método de propagação, espaçamento, poda, adubação, irrigação etc.), o que explica as diferenças nas composições em ácidos graxos observadas na literatura.

4.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas das amostras de zircônia sulfatada SZ6, SZ7 e SZ8 e, também, o difratograma da amostra de hidróxido de zircônio ($Zr(OH)_4$), sintetizado em pH final 8 e apenas calcinada a $160^\circ\text{C}/12$ horas, para efeito de comparação das estruturas.

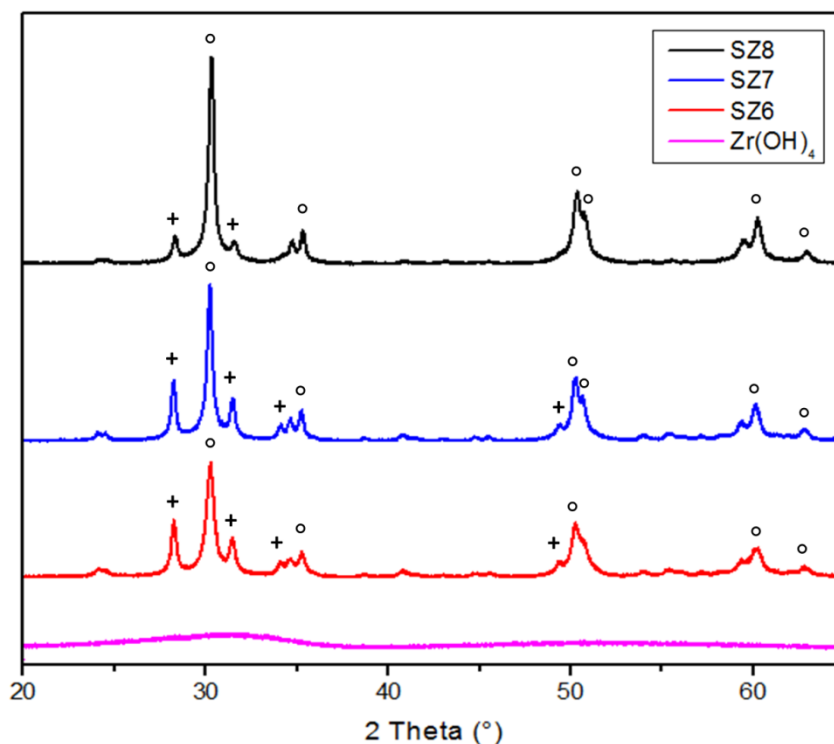


Figura 4. 2 - Difratogramas de raios X das amostras SZ8, SZ7, SZ6 e $Zr(OH)_4$. (°) Fase tetragonal e (+) Fase monoclinica.

Na Figura 4.2 pode ser verificada a característica amorfa do hidróxido de zircônio sintetizado, uma vez que a amostra não apresentou picos de difração, mostrando que a amostra não possui cristalinidade. De fato, Kostrikin et al. (2010) também obtiveram uma estrutura amorfa na síntese do hidróxido de zircônio (IV) obtido

por meio da hidrólise de oxiclreto de zircônio em amônia aquosa, resultado este compatível com o apresentado por Prozorovskaya et al. (1972 apud Kostrikin et al., 2010), que em uma síntese de hidróxido de zircônio pelo método de precipitação e posterior secagem do sólido a 20°C, também obtiveram uma estrutura amorfa para o composto $Zr(OH)_4$.

Pode ser verificado, também na Figura 4.2, que os difratogramas obtidos para as amostras de zircônia sulfatada apresentam os picos característicos das fases tetragonal e monoclinica, além de mostrar a influência do pH de precipitação na intensidade dos mesmos (CORMA et al., 1994).

Com relação à fase tetragonal, o pico característico principal pode ser observado em 30,22 °2 θ , o que está de acordo com valores encontrados por Muthu et al. (2010) e Dosuna-Rodríguez, Adriany e Gaigneaux (2011), que observaram o aparecimento da fase tetragonal pelos picos de difração presentes em 30,18 e 30,2 °2 θ , respectivamente. Além destes, alguns outros picos de menor intensidade, também são responsáveis pela fase tetragonal da zircônia sulfatada, tais como os picos observados em 50,23 e 60,27 °2 θ . Isto está de acordo com os resultados obtidos por Mishra, Tyagi e Jasra (2004) e Angeles-Beltrán et al. (2006), que observaram picos característicos da estrutura tetragonal, de menor intensidade, em 35,283, 50,214, 50,770, 59,291, 60,187 e 63,724 °2 θ .

O aparecimento da fase monoclinica na estrutura das zircônias sulfatadas pode ser observado pelos picos presentes em 28,24 e 31,46 °2 θ . Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Quincoces et al. (2005), que também observaram picos de difração em 28,3 e 31,6 °(2 θ), e por Ratnam et al. (2007), que identificaram um pico em 28,2 °(2 θ) como pertencente à fase monoclinica da zircônia sulfata.

Também pode ser observado na Figura 4.2 que a intensidade dos picos de difração relativos à fase tetragonal das amostras de zircônia sulfatada analisadas aumenta com o pH de precipitação da solução sol-gel, durante a síntese do hidróxido de zircônio (IV). Da mesma maneira, observa-se a diminuição da intensidade dos picos relativos à fase monoclinica.

A Figura 4.3 apresenta a composição em fases tetragonal e monoclinica das amostras SZ6, SZ7 e SZ8, conforme determinada utilizando-se a Equação (06) (VAUDAGNA; COMELLI; FÍGOLI, 1997).

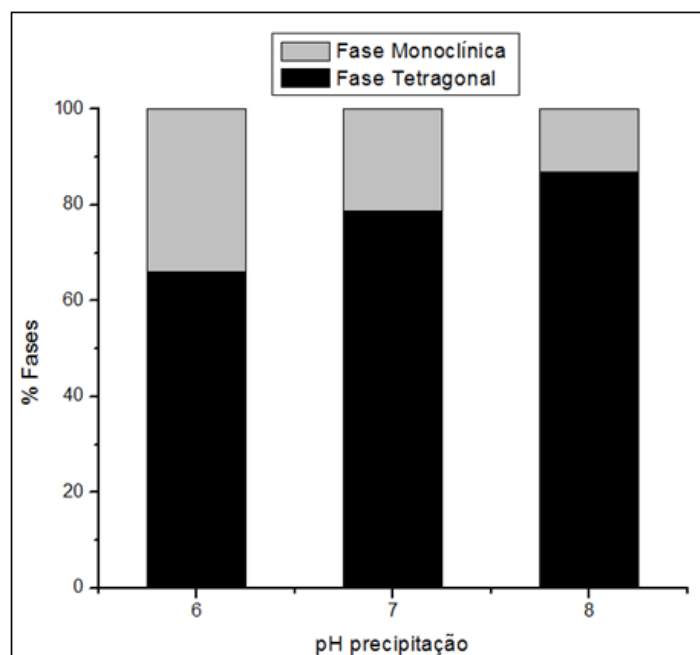


Figura 4. 3 - Composição da zircônia sulfatada em fases cristalinas tetragonal e monoclinica em função do pH de precipitação do sol-gel, para as amostras SZ6, SZ7 e SZ8.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.3, a amostra SZ8 possui 86,94% de fase tetragonal em sua estrutura, contra 78,67% e 66,01% para as amostras SZ7 e SZ6, respectivamente. Diversos autores afirmam que a fase tetragonal da zircônia é bastante desejável, já que praticamente há um consenso na literatura que a presença de uma maior quantidade desta fase leva a uma maior acidez da zircônia sulfatada e, conseqüentemente, pode levar a uma maior atividade catalítica nas reações de esterificação e transesterificação (BRUM et al., 2001, CORMA et al., 1994, SUN et al., 2005).

Além disso, cabe ressaltar os resultados obtidos por Jung e Bell (2000), que estudaram os efeitos das condições de síntese e calcinação nas propriedades superficiais da zircônia sulfatada. Os autores verificaram que, dependendo das condições de síntese, podem existir até três tipos diferentes de hidroxilas na superfície da zircônia, sendo estas ligadas a 1, 2 ou 3 átomos de Zr superficiais. A Figura 4.4 mostra uma representação esquemática dos três tipos de hidroxilas que podem ser observadas na estrutura das zircônias.

Na zircônia com fase tetragonal há a predominância de hidroxilas ligadas a 2 átomos de Zr (tipo II) e, em alguns casos, uma pequena fração de hidroxilas ligadas a 3

átomos de Zr (tipo III). Por outro lado, na fase monoclínica, a zircônia apresenta uma predominância de hidroxilas ligadas a 3 átomos de Zr (tipo III), que, segundo os resultados apresentados por Jung e Bell (2000), absorvem uma maior quantidade de CO_2 que hidroxilas ligadas a 2 átomos de Zr (tipo II), sugerindo um aumento na basicidade destas estruturas superficiais, comprovando o menor interesse nesta fase durante sua síntese, quando o objetivo é a utilização em processos de esterificação.

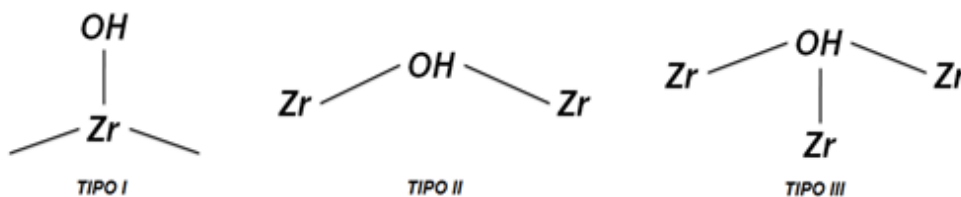


Figura 4. 4 - Tipos de hidroxilas presentes na zircônia sulfatada.

Fonte: Adaptada de Nawrocki et al. (1993).

A fim de verificar o efeito do método de preparação nas amostras de zircônia, a Figura 4.5 apresenta uma comparação dos difratogramas obtidos para a amostra SZ6, com menor percentual da fase tetragonal, e para a amostra ZNS, sintetizada por meio da calcinação direta do agente precursor do íon zircônio.

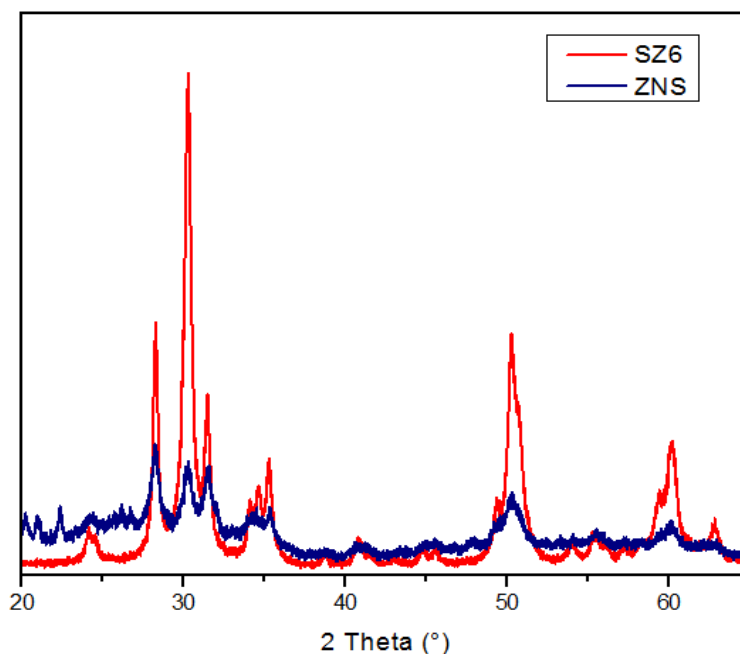


Figura 4. 5 – Difratogramas de raios X das amostras SZ6 e ZNS.

Como verificado na Figura 4.5, a amostra ZNS também apresenta em sua estrutura as fases monoclinica e tetragonal, com picos de difração idênticos aos apresentados pela amostra SZ6. No entanto, ambas as fases apresentam os picos característicos com baixa intensidade, mostrando que esta amostra possui uma cristalinidade menor. Embora as amostras tenham sido obtidas por procedimentos de síntese diferentes, estes resultados aparentemente indicam que o processo de sulfatação leva à obtenção de amostras mais cristalinas. Sun et al. (2005) também obtiveram uma zircônia não sulfatada com ambas as fases apresentando pequenas intensidades de picos, resultado que é semelhante ao encontrado por Garcia et al. (2008), que sintetizaram uma zircônia com predominância da fase monoclinica na estrutura, porém, com baixas intensidades nos picos de difração. Cabe destacar, ainda que a presença de picos de difração com alta intensidade, para os difratogramas das amostras incorporadas com o íon sulfato, está relacionada à grande influência apresentada pelo íon sulfato na transformação da fase monoclinica, termodinamicamente mais estável, para a fase tetragonal, considerada uma fase metaestável, conforme mostram os resultados apresentados por Reddy, Patil e Reddy (2008).

4.2.2 Fisissorção de N₂

A Figura 4.6 mostra as isotermas de fisissorção de N₂ obtidas para as amostras de zircônia sulfatada SZ6, SZ7 e SZ8 e, também, para a amostra não sulfatada ZNS. Pode-se verificar que todas as isotermas são do tipo IV, que segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry, é característica de materiais mesoporosos (SING et al., 1985). Isotermas do tipo IV também foram descritas em trabalhos de caracterização da zircônia sulfatada sintetizada por diferentes metodologias (MISHRA; TYAGI; JASRA, 2004; TRAN et al., 1998; AKKARI et al., 2007). Além disso, pode-se observar que as histereses apresentadas pelas amostras de zircônia sulfata são do tipo H3, características de sólidos formados a partir de agregados de partículas, com poros de diferentes geometrias, como pratos ou partículas cúbicas, e do tipo H1, para a amostra não sulfatada, que é característica de materiais com sistemas de poros cilíndricos, ou presentes em agregados ou aglomerados de partículas esferoidais, ambas apresentando uniformidade no tamanho dos poros (SING et al., 1985).

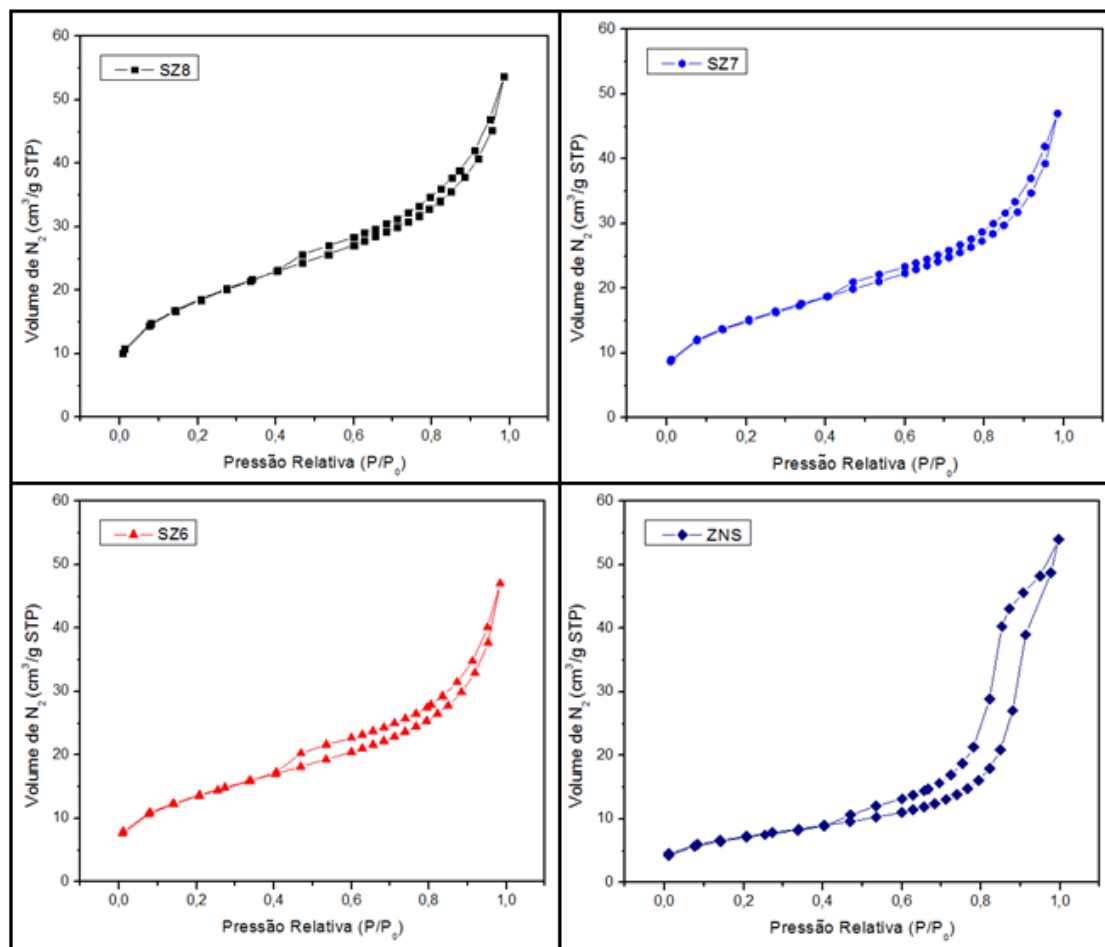


Figura 4. 6 - Isotermas de fisissorção de N_2 das amostras SZ8, SZ7, SZ6 e ZNS.

Na Figura 4.7 são apresentadas as distribuições do diâmetro de poros para as amostras SZ6, SZ7, SZ8 e ZNS. Pode-se verificar a partir das curvas apresentadas que, nas amostras sulfatadas, o pH de precipitação e o processo de sulfatação tiveram uma influência muito pequena na distribuição de tamanho de poros, pois todas apresentam distribuições semelhantes, com a presença não pronunciada de poros na região entre 50 e 500 Å, e um pico mais intenso localizado na mesma faixa de diâmetro de aproximadamente 34 Å. A amostra SZ8 também apresentou um pico menos intenso de poros com diâmetro em torno de 100 Å. A amostra não sulfatada ZNS apresentou um único pico largo na região de 125 Å de diâmetro de poros, concordando com os valores obtidos por Hsu, Wang e Ko (2009), para uma amostra sintetizada pelo mesmo método. Segundo a Internacional Union of Pure and Applied Chemistry, materiais mesoporosos apresentam diâmetro de poros entre 20 e 500 Å (SING et al., 1985), comprovando a característica mesoporosa das amostras de zircônia sintetizadas, conforme já observado por meio das isotermas de fisissorção de N_2 .

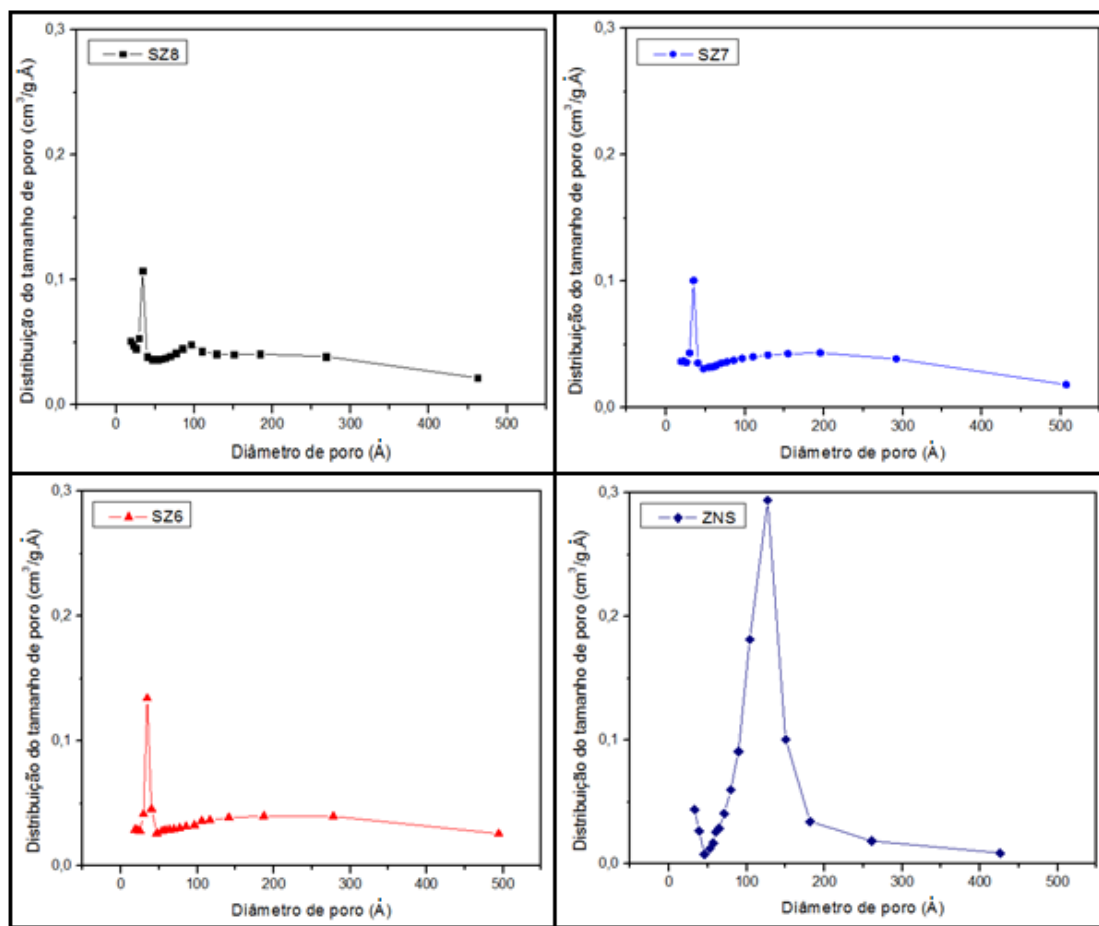


Figura 4. 7 - Distribuição do tamanho de poros das amostras SZ8, SZ7, SZ6 e ZNS.

Os valores de área específica, determinadas utilizando-se o método BET, e o diâmetro e o volume de poros, calculados pelo método BJH, são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2 - Propriedades texturais das amostras SZ6, SZ7, SZ8 e ZNS.

Amostra	Área Específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de Poros BJH ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro de Poro (Å)
SZ6	$48,2 \pm 0,620$	0,067	66,1
SZ7	$53,2 \pm 0,730$	0,066	64,7
SZ8	$65,8 \pm 0,930$	0,073	59,0
ZNS	$25,4 \pm 0,370$	0,083	109

Os resultados apresentados na Tabela 4.2 mostram que a área específica da amostra não sulfatada ZNS é menor, enquanto o volume e diâmetro de poros são maiores, como já discutido anteriormente, quando comparada às amostras incorporadas

com o íon sulfato. Tal influência na estrutura do sólido também foi relatada na literatura em trabalhos que analisaram o processo de sulfatação da ZrO_2 (BRUM et al., 2011; SUN et al., 2005; MEKHEMER, 2006; LANDAU et al., 2003). Assim, de acordo com Reddy et al. (2006), o aumento na área específica das amostras incorporadas com íon sulfato pode ser explicado pela formação de uma superfície porosa, composta pelo sulfato, entre as espécies impregnadas e o óxido suporte, refletindo também na diminuição do diâmetro de poro da partícula.

A influência direta do incremento do pH de precipitação na área específica das amostras sulfatadas encontra-se de acordo com os resultados apresentados por Corma et al. (1994), que, ao estudarem o mesmo na solução sol-gel, para a formação do hidróxido de zircônio, com tempo de precipitação de uma hora, observaram que as áreas específicas das zircônias sulfatadas aumentaram com a elevação do pH de precipitação. O mesmo resultado foi observado por Ivanov et al. (2013), que propuseram que este aumento no valor da área específica é uma evidência de que a estrutura amorfa inicial do hidróxido de zircônio influencia diretamente na microestrutura cristalina da zircônia sulfatada e que valores maiores de área são alcançados em condições mais alcalinas de síntese.

Deste modo, comparando-se com os valores obtidos por Corma et al. (1994), nos pHs de precipitação de 6, 7 e 8,3, que foram de 71, 71 e $127 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, com os valores de área específica obtidos neste trabalho verifica-se que estes apresentam-se inferiores e com diferenças menores entre si. Este fato pode estar relacionado à alta sensibilidade da zircônia sulfatada durante a síntese e processo de calcinação final. De fato, Sun et al. (2005) propuseram um procedimento de síntese utilizando uma metodologia “solvent-free”, em que $ZrOCl_2 \cdot H_2O$ e $(NH_4)_2SO_4$ foram misturados em razão molar de 1:6 e calcinados a $600^\circ\text{C}/5$ horas, obtendo uma área específica de $165,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Garcia et al. (2008) e Brum et al. (2011), utilizando a mesma metodologia de síntese, obtiveram valores inferiores de área específica, de $126 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e de $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, corroborando com a hipótese de alta sensibilidade da zircônia ao processo de sulfatação e de calcinação.

4.2.3 Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD- NH_3)

Na Figura 4.8 são apresentados os perfis de dessorção de NH_3 das amostras SZ6, SZ7, SZ8 e ZNS. A quantidade de amônia dessorvida, expressa em $\mu\text{mol } NH_3 \text{ g}^{-1}$, e as

temperaturas dos picos de dessorção, obtidas a partir das curvas de dessorção, são mostradas na Tabela 4.3.

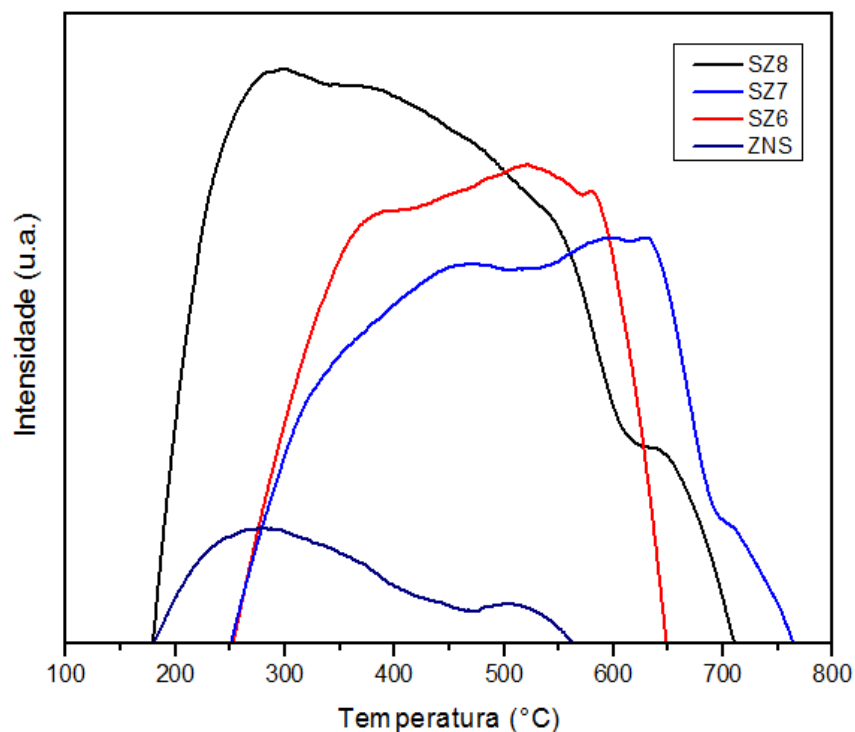


Figura 4. 8 - Curvas de dessorção de amônia a temperatura programada das amostras SZ6, SZ7, SZ8 e ZNS.

Pode-se observar pelas curvas apresentadas na Figura 4.8 que as amostras de zircônia sulfatada apresentam bandas de dessorção de NH_3 largas, observadas na região entre as temperaturas de 175°C e 750°C . A amostra ZNS possui um comportamento distinto, apresentando uma pequena intensidade dos picos de dessorção, em uma faixa de temperaturas muito mais estreita (175°C e 560°C), quando comparada com as amostras sulfatadas. Isto indica que o processo de sulfatação conduz a um aumento da acidez total do catalisador. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Kustov et al. (2005), que também realizaram análise de TDP- NH_3 em amostras de ZrO_2 e zircônia sulfatada, verificando que a acidez aumentou de 66 para $357,2 \mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ com a incorporação dos íons sulfato.

Como pode ser observado pelos valores apresentados na Tabela 4.3, a amostra SZ8 possui a maior acidez total ($414 \mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$), dentre as amostras analisadas, como também pode ser visto a partir da maior intensidade dos picos de dessorção de

NH_3 (Figura 4.8). As amostras SZ6 e SZ7, apresentaram valores de acidez total menores, sendo 246 e 302 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, o que também está de acordo com a menor intensidade dos picos de dessorção de amônia apresentado por estas amostras. Estes resultados indicam que o pH final do sol-gel influencia a acidez das amostras sulfatadas. De fato, Corma et al. (1994) também obtiveram resultados semelhantes, mostrando que o pH final influencia a acidez total das amostras sulfatadas, obtendo valores de 200 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$, para pH 6, 240 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$, para pH 7,0 e 500 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$, para pH 8,3.

Tabela 4. 3 - Acidez total das amostras SZ6, SZ7, SZ8 e ZNS e temperaturas dos picos de dessorção de amônia.

Amostra	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$)	Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)
SZ6	246	390, 520, 575
SZ7	302	460, 600, 630, 710
SZ8	414	300, 380, 540, 640
ZNS	44	275, 375

Ward e Ko (1994) propuseram um mecanismo para a transformação de fases da zircônia, que é capaz de explicar a maior acidez da amostra sintetizada a pH 8. De acordo com os autores, na zircônia sulfatada amorfa os grupos sulfatos encontram-se, em sua maioria, no interior da estrutura do sólido e possuem um caráter predominantemente iônico, formando sítios menos ácidos. Após a cristalização e formação da fase tetragonal, o sulfato é deslocado para a superfície, dando origem a duas ligações S=O, que possui um caráter mais covalente, sendo responsável pela formação de sítios com alta acidez (sítios ácidos de Brönsted e de Lewis). O mecanismo apresentado na Figura 4.9, juntamente com os valores de acidez obtidos para as amostras sulfatadas, corrobora a afirmação de que a intensidade da fase tetragonal está diretamente relacionada à maior acidez e consequente maior atividade catalítica da zircônia sulfatada para a reações de esterificação e transesterificação ácidas (BRUM et al., 2011).

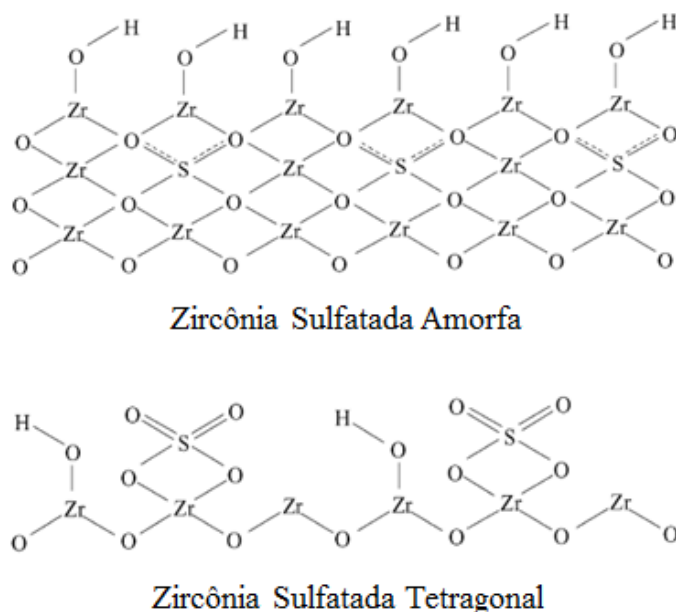


Figura 4. 9 - Mecanismo de migração do sulfato para a superfície da zircônia sulfatada.

FONTE: Adaptado de Noda et al. (2007).

Chen et al. (2006) propuseram, para a análise da acidez de zircônias sulfatadas por dessorção de NH_3 a temperatura programada, que os picos de dessorção observados em temperaturas de até 180°C podem ser atribuídos a sítios de baixa força ácida, enquanto que os picos de dessorção observados numa faixa intermediária de temperatura, entre 200°C a 450°C , e os picos observados em temperaturas acima de 530°C são características de sítios de média e de alta força ácida, respectivamente. Deste modo, os valores apresentados na Tabela 4.3 para as temperaturas relativas aos picos de dessorção de amônia mostram que as amostras sulfatadas não apresentam sítios ácidos fracos, pois em nenhum caso a temperatura de dessorção observada foi inferior a 180°C . A amostra SZ6 apresenta maior quantidade de sítios de força média, atribuídos aos picos de dessorção em temperaturas inferiores a 530°C , e, também, sítios ácidos fortes, com dessorção de amônia a 575°C . Na amostra SZ7 as temperaturas de dessorção mostram a existência de sítios de força média e alta, com uma maior intensidade para sítios fortes, comprovada pela dessorção a 600°C , 630°C e 710°C , sendo a quantidade de sítios ácidos fortes maior do que a observada para a amostra SZ6. Embora a amostra SZ8 possua a acidez total mais alta dentre as amostras estudadas, a quantidade de sítios ácidos de força intermediária é maior do que a observada para os sítios ácidos fortes. A quantidade de sítios ácidos de força intermediária é maior do

aquela observada para as amostras SZ6 e SZ7 e, por outro lado, a quantidade de sítios ácidos fortes é menor do que o verificado para as amostras sulfatadas. De maneira diferente, a amostra não sulfatada (ZNS) apresenta uma predominância de sítios ácidos de força intermediária e apenas uma quantidade muito pequena de sítios ácidos fortes.

4.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4.10 apresenta os espectros FTIR das amostras SZ6, SZ7, SZ8 e ZNS. De acordo com os resultados, todas as amostras apresentam uma banda, larga e intensa, na região entre $3000-3600\text{ cm}^{-1}$, atribuída, possivelmente a hidratação das amostras, outra, na região de comprimento de onda baixo, entre $500-750\text{ cm}^{-1}$, atribuídas à ligação Zr-O. Além disso, verifica-se uma banda em aproximadamente 1625 cm^{-1} , relativa à deformação δHOH , também atribuída à presença de água, no entanto, coordenada ao material (BRUM et al., 2011; ARDIZZONE et al., 2004)

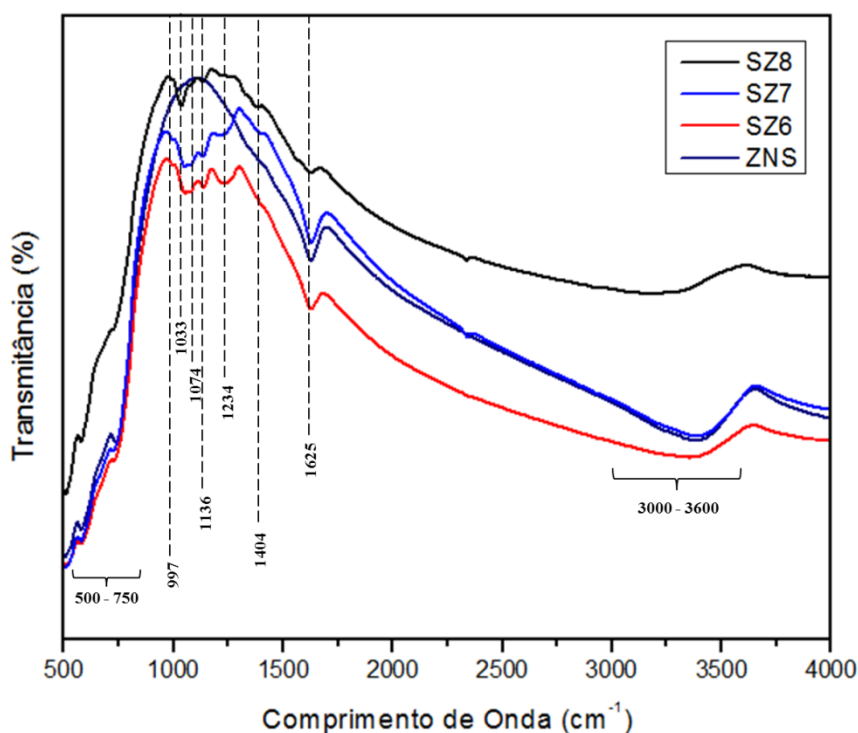


Figura 4. 10 - Espectros de infravermelho das amostras SZ8, SZ7, SZ6 e ZNS.

A confirmação da presença de sulfato nas amostras de zircônia sulfatada pode ser observada pelo aparecimento de bandas entre a região de $1400\text{ e }1000\text{ cm}^{-1}$, as quais

são ausentes no espectro apresentado pela amostra não sulfatada ZNS. Nos espectros das amostras sulfatadas as bandas encontradas em 997, 1074, 1136 e 1234 cm^{-1} são indicativos de íons sulfatos bidentados coordenados a cátions zircônio (SUN et al., 2005; YADAV; NAIR, 1999), provável estrutura responsável pelo aumento da acidez de Lewis do Zr^{4+} , devido ao efeito indutivo enxofre-oxigênio (YADAV; NAIR, 1999). Além disso, uma banda fraca presente em 1404 cm^{-1} é atribuída às vibrações de alongamento da ligação S=O, um indicativo da presença de SO_3 e relacionada ao sulfato com um caráter covalente (LI et al., 2005). Na amostra SZ8, a presença de uma banda característica em 1033 cm^{-1} , sugere que, mesmo com a utilização de métodos de preparação iguais, a zircônia sulfatada apresenta alta sensibilidade ao método de síntese, de modo que as espécies de enxofre deste material são ligeiramente diferentes das espécies identificadas nas amostras SZ6 e SZ7, como já reportado anteriormente (SUN et al., 2005).

4.3 Avaliação catalítica

4.3.1 Influência da acidez total do catalisador na reação de esterificação e transesterificação simultâneas

A Figura 4.11 apresenta as curvas de rendimento em ésteres em função do tempo para as reações catalíticas utilizando as amostras SZ6, SZ7 e SZ8, além do rendimento em ésteres da reação não catalítica. Os resultados obtidos mostram que as amostras de zircônia sulfatada possuem atividade catalítica para a reação de esterificação e transesterificação simultâneas, como pode ser observada pela diferença nos valores de rendimento em ésteres etílicos entre as reações catalíticas e a reação não catalítica. Assim, o rendimento em ésteres etílicos mais alto é obtido com a utilização da amostra SZ8, para toda a faixa de tempo de reação estudada. Além disso, também é possível observar que a velocidade de reação inicial (até aproximadamente 75 minutos de reação) é maior para a amostra com a maior acidez total (SZ8), em relação às amostras menos ácidas SZ7 e SZ6, respectivamente. A reação não catalisada apresentou, obviamente, a menor velocidade de reação inicial.

Estes resultados estão de acordo com Omota, Dimian e Bliet (2003), que também realizaram reações catalíticas e não catalíticas para a esterificação do ácido dodecanóico e mostraram, pela comparação destas, a atividade da zircônia sulfatada para a reação de esterificação. Muthu et al. (2010) também reportaram a atividade da

zircônia sulfatada na reação de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de neem (*Azadirachta indica*). A caracterização da matéria prima demonstrou valor de acidez maior que o do presente trabalho, 44 mg KOH g⁻¹ óleo e nas condições de temperatura de 65°C, razão molar metanol:óleo de 9:1, 1% de catalisador em relação a massa de óleo e duas horas de reação, a conversão em ésteres metílicos foi de 94%.

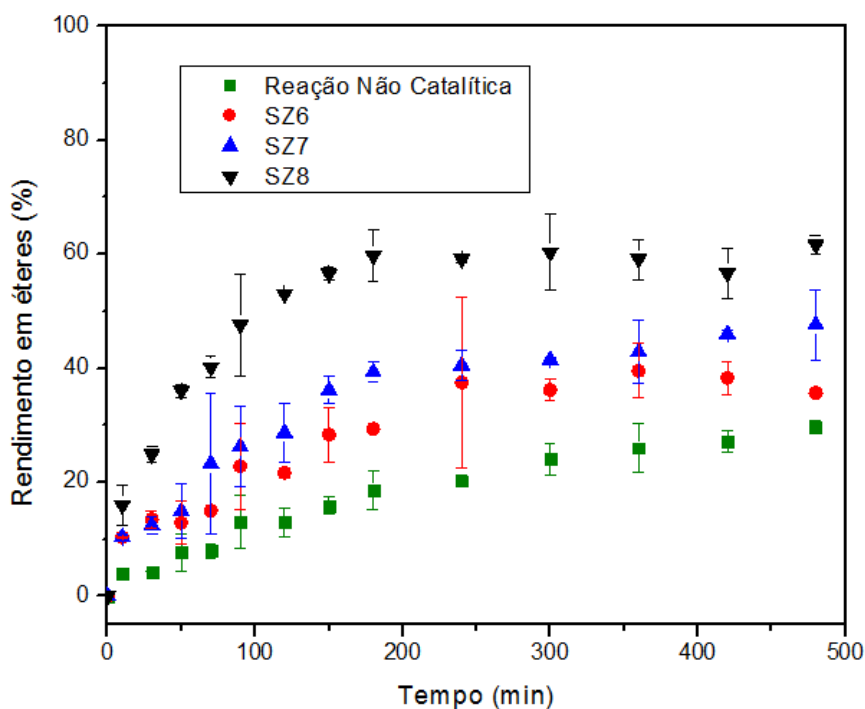


Figura 4. 11 - Rendimento em ésteres etílicos, para a reação de esterificação e transesterificação simultâneas, utilizando óleo bruto de *Jatropha curcas* L..

Também foi possível verificar, a partir dos dados apresentados na Figura 4.11, que, após o tempo de 240 minutos de reação, as reações catalíticas não apresentaram diferença significativa no rendimento em ésteres etílicos obtidos, conforme determinado por meio do teste de *Tukey*, a um nível de 95% de confiança. Desta maneira, o rendimento máximo em ésteres das reações catalíticas foi calculado por meio das médias dos rendimentos obtidos após o tempo de 240 minutos, para cada reação, sendo este denominado de rendimento máximo médio em ésteres etílicos. Os resultados assim obtidos são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4. 4 - Rendimento máximo médio em ésteres etílicos para as amostras SZ6, SZ7 e SZ8, obtidos na reação de esterificação e transesterificação simultâneas utilizando óleo bruto de *Jatropha curcas* L..

Amostra	Rendimento máximo médio em ésteres etílicos (%)
SZ6	37,4 ± 2,88
SZ7	43,7 ± 2,57
SZ8	59,4 ± 3,51
Não catalítica*	29,7 ± 1,17

*Rendimento máximo em ésteres etílicos: obtido no tempo de 480 minutos.

A partir dos valores apresentados na Tabela 4.4, pode-se verificar que a amostra SZ8 apresentou o maior rendimento máximo médio em ésteres etílicos (59,4%), sendo 37% e 26% superior aos valores obtidos com as amostras SZ6 e SZ7, respectivamente. A partir da aplicação do Teste de *Tukey*, a um nível de 95% de confiança, verificou-se que as diferenças nos rendimentos máximos médios em ésteres etílicos são significativas entre si, o que mostra a influência do pH de precipitação no rendimento em ésteres. Tal fato está relacionado diretamente à acidez apresentada pelos catalisadores de zircônia sulfatada sintetizados, pois o aumento do pH de precipitação levou a amostras com maior proporção de fase tetragonal e, conseqüentemente, maior acidez total, sendo estes mais ativos para as reações simultâneas de esterificação e transesterificação do óleo bruto de *Jatropha curcas* L..

De fato, Rattanaphra et al. (2012) utilizaram zircônia sulfatada para a promoção da reação de esterificação e transesterificação simultâneas em óleo de canola, acidificado com ácido mirístico (10% em massa), obtendo um rendimento em ésteres metílicos de 83%, também na temperatura de 150°C. A diferença observada no rendimento em ésteres, em relação ao presente trabalho, pode estar relacionada ao método de síntese do catalisador utilizado por Rattanaphra et al. (2012), que seguiram a metodologia proposta por Sun et al. (2005), denominada de “solvent free”, a qual foi verificada por Garcia et al. (2008) como sendo a metodologia que leva a um catalisador mais ativo (o valor total da acidez do catalisador não foi apresentado no trabalho) para a transesterificação do que o método de precipitação, utilizado no presente trabalho. Além disso, ao realizarem a reação não catalítica no óleo ácido, Rattanaphra et al. (2012) também obtiveram um rendimento em ésteres baixo (17%), em relação à reação catalítica, assim como o presente trabalho, 29,7%.

Desta maneira, a amostra SZ8, que possui a maior acidez total e levou ao rendimento máximo médio em ésteres etílicos mais alto, será utilizada para investigar o

comportamento e a influência de cada etapa individual da reação de esterificação e transesterificação simultâneas.

4.3.2 Influência da acidez total do catalisador nas reações de esterificação e de transesterificação

A Figura 4.12 apresenta as curvas de rendimento em ésteres das reações catalítica e não catalítica de esterificação do ácido oleico.

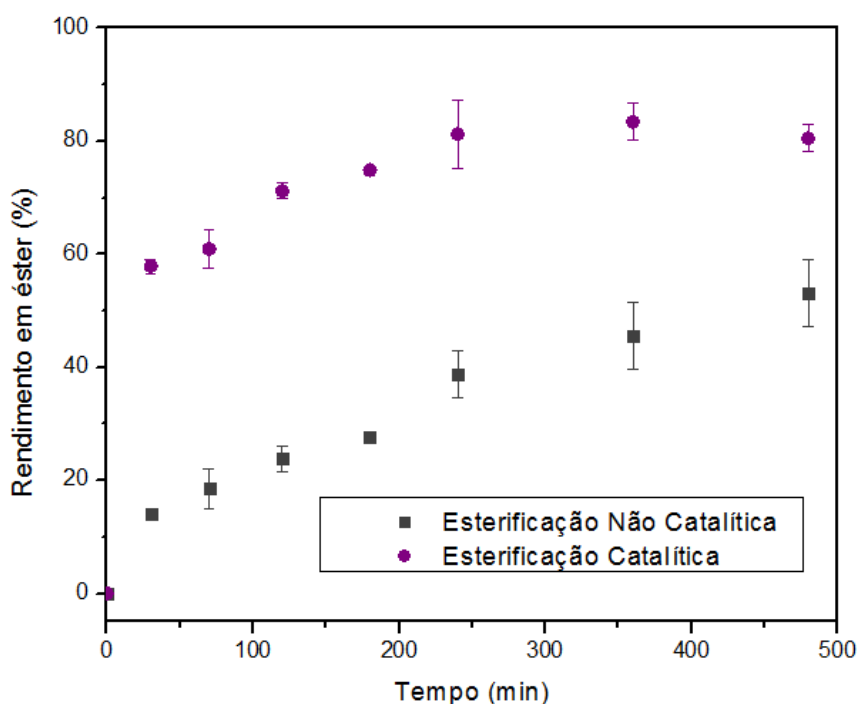


Figura 4. 12 - Rendimento em ésteres etílicos, para as reações de esterificação catalítica e não catalítica, utilizando ácido oleico.

A partir dos dados apresentados na Figura 4.12, pode-se verificar a influência da utilização da zircônia sulfatada SZ8 no rendimento em ésteres etílicos e na velocidade de reação, durante a esterificação do ácido oleico. Assim, a velocidade de reação inicial, para tempos inferiores a 100 minutos, é maior quando se utiliza o catalisador SZ8. Também, é possível observar que as diferenças no rendimento em ésteres para a reação catalisada são maiores até 180 minutos de reação, sendo que a partir deste tempo a esterificação catalítica se aproxima do equilíbrio, enquanto a reação não catalítica ainda apresenta um crescimento nos valores de rendimento em ésteres etílicos. A partir da aplicação do Teste de *Tukey*, a um nível de 95% de confiança, verificou-se que, da

mesma forma apresentada pela reação de esterificação e transesterificação simultâneas, após 240 minutos de reação catalítica os rendimentos em ésteres etílicos não apresentam diferença significativa entre si. Desta forma, utilizando a média dos pontos após 240 minutos de reação, obteve-se o valor do rendimento máximo médio em ésteres etílicos para a reação catalítica e não catalítica, que são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4. 5 - Rendimento máximo médio em ésteres etílicos para a amostra SZ8, obtidos nas reações, catalítica e não catalítica, de esterificação utilizando ácido oleico.

Reação de esterificação	Rendimento máximo médio em ésteres etílicos (%)
Catalítica	81,3 ± 3,24
Não Catalítica*	53,1 ± 5,96

*Rendimento máximo em ésteres etílicos: obtido no tempo de 480 minutos.

O alto valor do rendimento médio em ésteres etílicos obtido na reação não catalítica está de acordo com os resultados obtidos por Kiss, Dimian e Rothenberg (2008), que estudaram a esterificação do ácido dodecanóico, com metanol e 2-etilexanol, utilizando as reações não catalíticas para comprovar a atividade do catalisador. Os autores verificaram um rendimento em ésteres de aproximadamente 40% nas condições de razão molar álcool:óleo de 1:1 e temperatura de 130°C. Para a reação catalítica utilizando zircônia sulfatada (1% em relação à massa de óleo) foi observado um rendimento em ésteres 50% maior, valor que é próximo ao que foi obtido neste trabalho (53,1%).

Na Figura 4.13 são apresentados os valores de rendimento em ésteres etílicos em função do tempo para as reações, catalítica e não catalítica, de transesterificação do óleo de *Jatropha curcas L.* neutralizado. Os resultados apresentados mostram que esta reação ocorre em uma velocidade muito menor do que a reação de esterificação do ácido oleico, uma vez que mesmo para o tempo de reação de 480 min a reação aparenta estar ainda longe da condição de equilíbrio. Além disso, a reação não catalisada de transesterificação ocorre em uma extensão muito pequena, como pode ser observado pelos valores de rendimento em ésteres etílicos obtidos para qualquer tempo de reação. Verifica-se, também, que o rendimento em ésteres etílicos obtidos a partir da reação de transesterificação ácida, considerando o tempo de reação de 480 min (48,8%), é menor do que o valor obtido para a reação de esterificação e transesterificação simultâneas (59,4%) e muito menor do que o obtido com a reação de esterificação (81,3%). O

comportamento observado era esperado, uma vez que as condições utilizadas não favorecem a reação de transesterificação. Além disso, os resultados indicam que a presença de ácidos graxos no meio reacional influencia o mecanismo de reação, levando a um rendimento em ésteres etílicos mais alto.

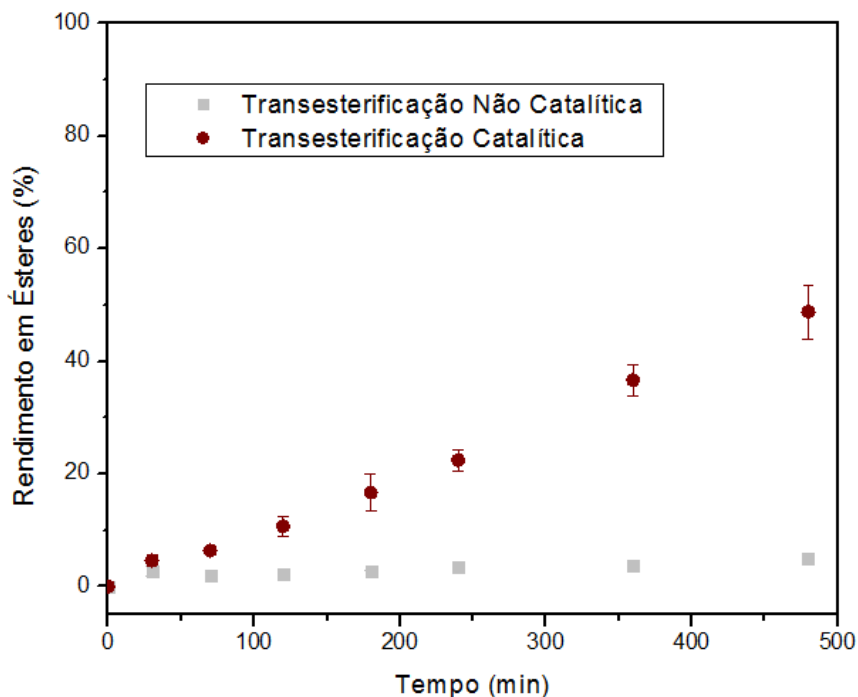


Figura 4. 13 - Rendimento em ésteres etílicos, para as reações de transesterificação, catalítica e não catalítica, utilizando óleo de *Jatropha curcas L.* neutralizado.

Os valores dos rendimentos máximos em ésteres, obtidos para um tempo de reação de 480 min, para as reações catalítica e não catalítica são mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4. 6 - Rendimento máximo em ésteres etílicos para a amostra SZ8, obtidos nas reações, catalítica e não catalítica, de transesterificação utilizando óleo de *Jatropha curcas L.* neutralizado.

Reação de transesterificação	Rendimento máximo em ésteres etílicos (%)
Catalítica	$48,8 \pm 4,79$
Não Catalítica	$5,00 \pm 0,50$

A Figura 4.14 apresenta, para melhor entendimento e visualização, as reações de esterificação e transesterificação, bem como a reação de esterificação e transesterificação simultâneas catalisadas pela amostra SZ8.

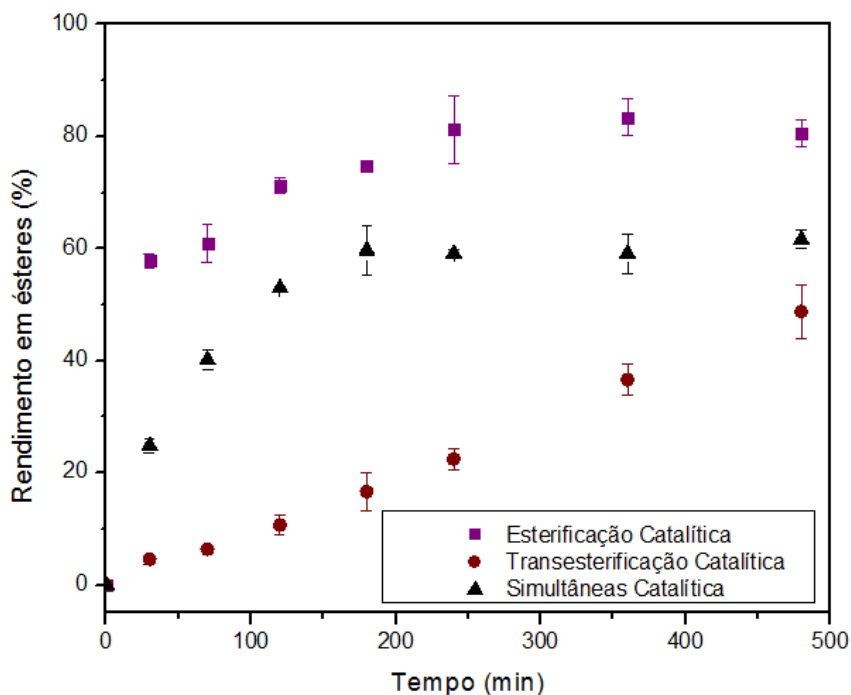


Figura 4. 14 - Rendimento em ésteres etílicos, para as reações catalíticas de esterificação, utilizando ácido oleico, esterificação e transesterificação simultâneas, utilizando óleo bruto de *Jatropha curcas L.* e transesterificação, utilizando óleo de *Jatropha curcas L.* neutralizado.

Jitputti et al. (2006) promoveram a transesterificação catalítica e não catalítica do óleo de palma, com conteúdo de ácidos graxos de 1,05% em ácido láurico, utilizando zircônia sulfatada, e reportaram rendimentos em ésteres de 90,3% e 30,4% para as reações catalítica e não catalítica, respectivamente. As condições utilizadas pelos autores foram razão molar metanol:óleo de 6:1, 3% de zircônia sulfatada, em relação à massa de óleo, na reação catalítica e temperatura de 200°C. A diferença apresentada pelos autores para o presente trabalho pode estar relacionada, na reação catalítica, ao diferente método utilizado para a síntese da zircônia sulfatada (MIAO; GAO, 1997), produzindo catalisadores com diferentes características estruturais, texturais e de acidez, embora os autores não apresentem a caracterização dos catalisadores, e, para a reação não catalítica, a maior temperatura utilizada nos experimentos, de modo a favorecer a

transesterificação dos triacilglicerídeos na ausência de catalisador, como também observado por Rattanaphra et al. (2012).

Ainda é possível considerar que as diferenças de velocidade de reação e rendimento em ésteres apresentadas pelas reações de esterificação e transesterificação catalíticas estão relacionadas às características moleculares dos materiais graxos utilizados nos experimentos, pois, segundo Rattanaphra et al. (2012), a transferência de massa é mais rápida para o ácido graxo, que é uma molécula menor e com maior polaridade, em comparação com o triacilglicerídeo, polaridade esta que, de acordo com os resultados de Gonçalves et al. (2011), facilita o ataque nucleofílico do álcool, aumentando a velocidade de reação.

4.3.3 Influência da acidez total do catalisador em óleo com diferentes teores de ácidos graxos livres.

Na Figura 4.15 são mostrados os valores obtidos de rendimento em ésteres etílicos para as reações de esterificação e transesterificação simultâneas, utilizando óleos de *Jatropha curcas L.* com diferentes teores de ácidos graxos livres. Os resultados mostram que há uma relação direta entre o teor de ácidos graxos livres e o rendimento em ésteres etílicos. Assim, pode-se verificar que os rendimentos em ésteres etílicos menores são obtidos com a utilização de óleos contendo os menores teores de ácidos graxos livres. Também é possível verificar que a velocidade inicial de reação aumenta com o teor de ácidos graxos livres no óleo. Isto indica, também, que os ácidos graxos livres estão influenciando o mecanismo de reação, como comentado anteriormente. De acordo com resultados obtidos por Rattanaphra et al. (2012), para as reações de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de canola acidificado com ácido mirístico, foi proposto que o mecanismo global de reação se divide em três etapas distintas. Primeiramente, ocorre a esterificação rápida dos ácidos graxos livres presentes na amostra, seguida pela transesterificação direta dos triacilglicerídeos e reações secundárias, tais como craqueamento térmico/catalítico seguido por esterificação dos ácidos graxos e hidrólise dos triacilglicerídeos seguida de esterificação dos ácidos graxos e, por fim, ambas as reações atingem o equilíbrio na reação, levando a estabilização do rendimento em ésteres. Como verificado na Figura 2.6, no mecanismo de esterificação de ácidos graxos, via catálise ácida, há a formação de água como produto reacional e esta pode levar à desativação do catalisador. De fato, Park et al.

(2001) realizaram experimentos de esterificação ácida, utilizando Amberlyst-15 e ácido sulfúrico, verificando que a quantidade de água no meio reacional está diretamente relacionada ao envenenamento dos sítios ácidos do catalisador heterogêneo. Assim, quando a Amberlyst-15 foi comparada com o catalisador homogêneo, o rendimento em ésteres observado foi influenciado de forma muito mais intensa para as reações utilizando o catalisador sólido. Tais fatos podem explicar, para o óleo com menor acidez (2,39%), sua menor velocidade de reação, devido à menor quantidade de produto de esterificação nos instantes iniciais e, conseqüentemente o menor rendimento em ésteres etílicos observados. A formação de água, devido à esterificação dos ácidos graxos livres no início da reação, pode ter envenenado os sítios ácidos da zircônia sulfatada, dificultando a posterior transesterificação dos triacilglicerídeos. Porém nesta etapa inicial há pouca água no meio, o que não deveria afetar de forma tão significativa a atividade dos sítios ácidos por envenenamento, pois caso isto ocorresse, os catalisadores utilizados em reações de esterificação desativariam rapidamente pela ação da água produzida na reação, já que a velocidade de reação inicial para estes catalisadores é alta. No entanto, a velocidade da reação de transesterificação dos triacilglicerídeos, em condições clássicas de esterificação, é baixa e acarretaria em rendimentos em ésteres etílicos muito menores. Também, pode-se considerar que uma menor quantidade de água no meio pode contribuir de forma menos significativa na hidrólise do triacilglicerídeo (2ª etapa do mecanismo), o que acarretaria também em uma velocidade de reação menor e menor rendimento em ésteres. Quando o teor de ácidos graxos livres no óleo aumenta (4,91%), a velocidade de reação é favorecida nos instantes iniciais, porém, com a maior geração de água, devido à reação de esterificação, os sítios ácidos também são envenenados, dificultando também a transesterificação dos triacilglicerídeos, embora a contribuição desta seja pequena. No entanto, a maior quantidade de água, também, pode contribuir para uma maior hidrólise do triacilglicerídeo no meio reacional, o que leva a um aumento no rendimento em ésteres, pelo aumento da contribuição da reação de esterificação dos ácidos graxos livres gerados neste processo.

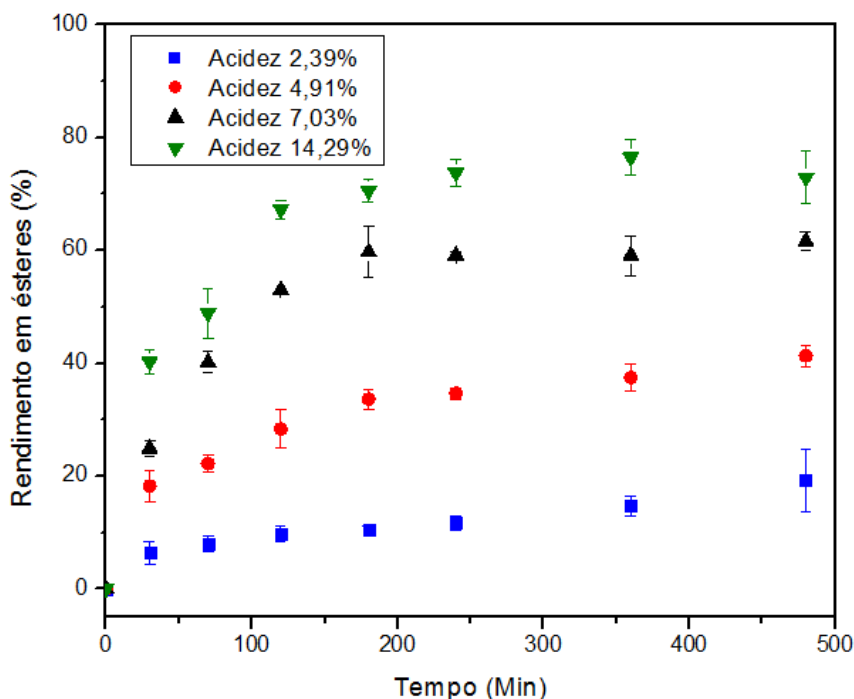


Figura 4. 15 - Rendimento em ésteres etílicos, para a reação de esterificação e transesterificação simultâneas, utilizando óleo de *Jatropha curcas L.* com diferentes teores de ácidos graxos livres.

Estas hipóteses também podem contribuir para a explicação do comportamento das curvas de rendimento em ésteres etílicos obtidas para as matérias primas com teores de ácidos graxos livres maiores (7,03% e 14,29%), uma vez que estas possuem uma maior quantidade de ácido a ser esterificado inicialmente, que faz com que a velocidade de reação inicial seja maior. Porém, após a formação de água em maior quantidade, a transesterificação dos triacilglicerídeos é também dificultada, pois pode haver uma desativação significativa dos sítios ácidos da zircônia sulfatada, diminuindo a velocidade de reação e levando a estabilização do rendimento em ésteres após 240 minutos de reação. Nestas condições, embora possa haver uma maior contribuição da água presente no meio para a hidrólise do triacilglicerídeos, a quantidade destes em relação aos ácidos graxos livres presentes no meio, levará a uma menor contribuição desta reação no rendimento em ésteres.

5. CONCLUSÃO

A caracterização físico-química do óleo de *Jatropha curcas L.* demonstrou a presença, em maior quantidade, dos ácidos oléico e linoléico e, em menor quantidade dos ácidos palmítico e estárico, na composição em ácidos graxos. Além disso, o óleo apresentou índice de acidez de aproximadamente 14 mg KOH g^{-1} , superior ao indicado para utilização da rota de transesterificação alcalina homogênea.

A caracterização estrutural das amostras de zircônia sulfatada sintetizadas pelo método de precipitação, realizadas por DRX, comprovou que a elevação do pH de precipitação da solução sol-gel, na síntese do hidróxido de zircônio, têm influência direta na intensidade da fase cristalina tetragonal da zircônia sulfatada. A análise comprovou também que para o método de síntese da calcinação direta do material precursor, a intensidade das fases monoclinica e tetragonal são menores, e que o processo de sulfatação da amostra conduz a um material mais cristalino.

A análise de fisissorção de N_2 , demonstrou que todas as amostras apresentam característica mesoporosa e que, quando utilizado o método de precipitação, a área específica da zircônia sulfatada é diretamente proporcional ao pH final da solução sol-gel para a síntese do hidróxido de zircônio. Em contrapartida, a distribuição do tamanho de poros das amostras sintetizadas pelo método de precipitação pouco foi influenciada pela variação do pH de síntese da solução sol-gel. A análise demonstrou também que a amostra não sulfatada apresenta uma área específica menor e um diâmetro de poro maior que as amostras sulfatadas, devido à formação de uma superfície porosa, composta pelo sulfato impregnado no óxido de zircônio.

De acordo com os resultados das análises de TPD- NH_3 , verificou-se que pHs de precipitação mais elevados durante a síntese do hidróxido de zircônio conduzem a amostras de zircônia sulfatada mais ácidas e que a intensidade da fase cristalina tetragonal é a responsável direta por este fato, devido a migração do sulfato do interior da amostra para a superfície, quando o processo de calcinação cristaliza a zircônia sulfatada

Os espectros no infravermelho demonstraram que bandas características de hidratação e relacionadas à ligação Zr-O são comuns a todas as amostras analisadas. O aparecimento de bandas na região de $1000 \text{ a } 1400 \text{ cm}^{-1}$ comprovou que a presença de nas amostras SZ6, SZ7 e SZ8 e a ausência na amostras não sulfatada. Além disso, uma

banda característica na amostras SZ8 pode ser indício de que espécies diferentes de enxofre estão presentes neste material.

As três amostras de zircônia sulfatada apresentaram atividade para a reação de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de *Jatropha curcas L.* com acidez de 7,03% em ácido oleico. Comparando-se com a reação não catalítica comprovou-se, estatisticamente, que o pH de síntese da solução sol-gel apresenta influência no rendimento em ésteres das reações simultâneas de esterificação e transesterificação. A amostra sintetizada em pH mais elevado (SZ8) apresentou o maior rendimento em ésteres das reações simultâneas (59,4%)

A amostra SZ8 demonstrou atividade para a reação de esterificação do ácido oleico, de modo que, quando comparada com a esterificação não catalítica, apresentou uma elevação de 53,1% no rendimento em ésteres etílicos.

A amostra SZ8 também demonstrou atividade para a reação de transesterificação do óleo de *Jatropha curcas L.* neutralizado, apresentando um rendimento em ésteres etílicos de 48,8%, porém a velocidade da reação de transesterificação foi inferior a da reação de esterificação, atribuindo-se ao menor tamanho da molécula de ácido graxo e sua maior polaridade, facilitando o ataque nucleofílico do álcool.

Nas reações de esterificação e transesterificação simultâneas, o conteúdo de ácidos graxos no meio reacional foi um fator responsável pela velocidade de reação nos primeiros instantes da reação. A formação de água na etapa de esterificação pode contribuir para o envenenamento dos sítios ácidos da zircônia sulfatada ou também, quando formada em pequenas quantidades, neste caso em óleos com baixa acidez, dificultar a hidrólise dos triacilglicerídeos, obtendo-se uma maior contribuição da etapa de transesterificação, que possui menor velocidade e menor rendimento em ésteres, quando comparada com a esterificação ácida.

REFERÊNCIAS

ACHTEN, W. M. J.; VERCHOT, L.; FRANKEN, Y. J.; MATHIJS, E.; SINGH, V. P.; MUYS, B. *Jatropha* bio-diesel production and use. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, no. 12, p. 1063-1084, 2008.

ADAM, J. **Les plantes à matière grasse**. 4. ed. Paris: Société d'éditions géographiques, maritimes et coloniales, 1953.

ADOLF, W.; OPFERKUCH, H. J.; HECKER, E. Irritant phorbol derivatives from four *Jatropha* species. **Phytochemistry**, v. 23, no 1, p. 129-132, 1984.

AHMAD, A. L.; MAT YASIN, N. H.; DEREK, C. J. C.; LIM, J. K. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, no. 1, p. 584-593, 2011.

AKBAR, E.; YAAKOB, Z.; KAMARUDIN, S. K.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Characteristic and composition of *Jatropha curcas* oil seed from Malaysia and its potential as biodiesel feedstock. **European Journal of Scientific Research**, v. 29, no. 3, p. 396-403, 2009.

AKINTAYO, E. T. Characteristics and composition of *Parkia biglobbosa* and *Jatropha curcas* oils and cakes, **Bioresource Technology**, v. 92, no. 3, p. 307-310, 2004.

AKKARI, R.; GHORBEL, A.; ESSAYEM, N.; FIGUERAS, F. Synthesis and characterization of mesoporous silica-supported nano-crystalline sulfated zirconia catalysts prepared by a sol-gel process: Effect of the S/Zr molar ratio. **Applied Catalysis A: General**, v. 328, no. 1, p. 43-52, 2007.

ANGELES-BELTRÁN, D.; LOMAS-ROMERO, L.; LARA-CORONA, V. H.; GONZÁLEZ-ZAMORA, E.; NEGRÓN-SILVA, G. Sulfated Zirconia-Catalyzed Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones (DHPMs) Under Solventless Conditions: Competitive Multicomponent Biginelli vs. Hantzsch Reactions. **Molecules**, v. 11, no. 10, p. 731-738, 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (Brasil). **Biodiesel - Introdução**. 2013. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=60468&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1395841331490>>. Acesso em: 10 ago. 2013a.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (Brasil). **Biocombustíveis**. 2013. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=60467&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1395842882896>>. Acesso em: 10 ago. 2013b.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (Brasil). **Boletim mensal do biodiesel – julho/2014**. 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=71843&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1407788535468>>. Acesso em: 10 ago. 2014.

ARATA, K. Solid superacids. **Advances in Catalysis**, v. 37, p. 165-211, 1990.

ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. L.; CAPPELLETTI, G., PORTA, F. Liquid-phase catalytic activity of sulfated zirconia from sol-gel precursors: the role of the surface features. **Journal of Catalysis**, v. 227, no. 2, p. 470-478, 2004.

ARRUDA, F. P., BELTRÃO, N. E. M., ANDRADE, A. P., PEREIRA, W. E., SEVERINO, L. S. Cultivo de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) como alternativa para o semi-árido nordestino. **Revista Brasileira de Óleos e Fibrosos**, v. 8, n. 1, p. 789-799, 2004.

ATHIÉ, I.; CASTRO, M. F. P. M.; GOMES, R. A. R.; VALENTINI, S. R. T. **Conservação de grãos**. Campinas: Fundação Cargill, 1998.

AWAD, A. S.; SELIM, M. Y. E.; ZEIBAK, A. E.; MOUSSA, R. Jojoba ethyl ester production and properties of ethanol blends. **Fuel**, v. 124, p. 73-75, 2014.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, no. 1, p. 373-380, 1953.

BENSITEL, M.; SAUR, O.; LAVALLEY, J. C.; MORROW, B. A. An infrared study of sulfated zirconia. **Materials Chemistry and Physics**, v. 19, no. 1-2, p. 147-156, 1988.

BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas L.* seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology**, v. 99, no. 6, p. 1716-1721, 2008.

BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. **Fuel**, v. 86, no. 15, p. 2383-2388, 2007.

BRAHMKHATRI, V.; PATEL, A. Esterification of lauric acid with butanol-1 over $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on MCM-41. **Fuel**, v. 102, p. 72-77, 2012.

BRASIL. Ministério das Minas e Energias. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2020**. Brasília, DF, 2011. Disponível em:
<<http://www.epe.gov.br/PDEE/Forms/EPEEstudo.aspx>>. Acesso em: 10 ago. 2013d.

BRASIL. Ministério das Minas e Energias. **Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel: Objetivos e Diretrizes**. Brasília, DF, 2005. Disponível em:
<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_diretrizes.html>. Acesso em: 10 Ago. 2013b.

BRASIL. Presidência da República. Decreto nº 76.593, de 14 de novembro de 1975. Dispõe sobre a instituição do Programa Nacional do Alcool. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 nov. 1975. Disponível em
<<http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/decretos/1975/dec%2076.593%20-%201975.xml>>. Acesso em: 10 ago. 2013a.

BRASIL. Presidência da República. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial de União**, Brasília, DF, 14 jan. 2005. Disponível em:
<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 10 ago. 2013c.

BRUGNAGO, R. J. **Carboxilatos lamelares como catalisadores em reação de transesterificação e esterificação simultâneas**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

BRUM, S. S.; SANTOS, V. C.; DESTRO, P.; GUERREIRO, M. C. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1511-1516, 2011.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, no. 2, p. 309-319, 1938.

CANACKI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 44, no. 6, p. 1429-1436, 2001.

CARNIELLI, F. **O combustível do futuro**. Boletim Informativo - UFMG, Belo Horizonte, v. 29, n. 1413, 2003. Disponível em: <<https://www.ufmg.br/boletim/bol1413/quarta.shtml>>. Acesso em: 12 ago. 2013.

CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. A.; SILVA, P. R.; RAMOS, A. P.; ARANDA, D. A. G.; FREIRE, D. M. G. Study of soybean oil hydrolysis catalyzed by *Thermomyces lanuginosus* lipase and its application to biodiesel production via hydroesterification. **Enzyme Research**, v. 2011, p. 1-8, 2011.

CHEN, W.; KO, H.; SAKTHIVEL, A.; HUANG, S.; LIU, S.; LO, A.; TSAI, T.; LIU, S. A solid state NMR, FT-IR and TPD study on acid properties of sulfated and metal-promoted zirconia: Influence of promoter and sulfation treatment. **Catalysis Today**, v. 116, no. 2, p. 111-120, 2006.

CHONGKHON, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P. Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. **Renewable Energy**, v. 34, no. 4, p. 1059-1063, 2009.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; JUAN-RAJADELL, M. I.; LÓPEZ NIETO, J. M. Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ superacid catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 116, no. 1-2, p. 151-163, 1994.

CORRELL, D. S.; CORRELL, H. J. **Flora of the Bahama Archipelago**. Vaduz: J. Cramer, 1982.

CORRO, G.; TELLEZ, N.; BAÑUELOS, F.; MENDOZA, M. E. Biodiesel from *Jatropha curcas* oil using Zn for esterification step and solar radiation as energy source. **Fuel**, v. 97, p. 72-79, 2012.

CRAPISTE, G. H.; BREVEDAN, M. I. V.; CARELLI, A. A. Oxidation of sunflower oil during storage. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, no. 12, p. 1437-1443, 1999.

DEMIBRAS, A. **Biodiesel** - A Realistic Fuel Alternative For Diesel Engines. Londres: Springer, 2008.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. C.; ALMEIDA, M. F.; DÍAZ, J. D. M.; POLO, M. S.; URTILLA, J. R. Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. **Fuel**, v. 94, p. 418-425, 2012.

DIVAKARA, B. N.; UPADHYAYA, H. D.; WANI, S. P.; LAXMIPATHI GOWDA, C. L. Biology and genetic improvement of *Jatropha curcas* L.: A review. **Applied Energy**, v. 87, no. 3, p. 732-742, 2009.

DOSSIN, T. F.; REYNIERS, M.; BERGER, R. J.; MARIN, G. B. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, no. 1-2, p. 136-148, 2006.

DOSUNA-RODRÍGUEZ, I.; ADRIANY, C.; GAIGNEAUX, E. M. Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions. **Catalysis Today**, v. 167, no. 1, p. 56-63, 2011.

DRUMOND, M. A.; ARRUDA, F. P.; ANJOS, J. B. **Pinhão-Manso – *Jatropha curcas* L.**. Petrolina: Embrapa Semi-Árido, 2008.

ENWEREREMADU C. C.; MBARAWA M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, no. 9, p. 2205-2224, 2009.

FĂRCAȘIU, D.; LI, J. Q. Preparation of sulfated zirconia catalysts with improved control of sulfur content. **Applied Catalysis A: General**, v. 128, no. 1, p. 97-105, 1995.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 2. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1992.

FOIDL, N.; FOIDL, G.; SANCHEZ, M.; MITTELBAACH, M.; HACKEL, S. *Jatropha curcas* L. as a source the production of biofuel in Nicaragua. **Bioresource Technology**, v. 58, no. 1, p. 77-82, 1996.

FORSON, F. K.; ODURO, E. K.; HAMMOND-DONKOH, E. Performance of *Jatropha* oil blends in a diesel engine. **Renewable Energy**, v. 29, no. 7, p.1135–1145, 2004.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 61, no. 10, p. 1638-1643, 1984.

GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L.; SCHUCHARDT, U. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zircônia. **Bioresource Technology**, v. 99, no. 14, p. 6608–6613, 2008.

GONÇALVES, J. A.; RAMOS, A. L. D.; ROCHA, L. L. L.; DOMINGOS, A. K.; MONTEIRO, R. S.; PERES, J. S.; FURTADO, N. C.; TAFT, C. A.; ARANDA, D. A. Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 24, no. 1, p. 54-64, 2011.

GÜBITZ, G. M.; MITTLEBACH, M.; TRABI, M. Exploration of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L.. **Bioresource Technology**, v. 67, no. 1, p. 73-82, 1999.

GUNSTONE, F. D. **Rapeseed And Canola Oil: Production, Processing, Properties and Uses**. London: Blackwell Publishing Ltd, 2004.

GUO, C.; YAO, S.; CAO, J.; QIAN, Z. Alkylation of isobutane with butenes over solid superacids, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$. **Applied Catalysis A: General**, v. 107, no. 2, p. 229-238, 1994.

GÜRÜ, M.; ARTUKOĞLUB. D.; KESKIN, A.; KOCA, A. Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive. **Energy Conversion and Management**, v. 50, no. 3, p. 498-502, 2009.

HARTMANN, L., LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practices**, v. 22, no. 6, p. 475-477, 1973.

HELLER, J. **Physic nut (*Jatropha curcas*): promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops**. Roma: International Plant Genetic Resources Institute, 1996.

HINO, M.; ARATA, K. Catalytic activity of iron oxide treated with sulfate ion for dehydration ethanol and polymerization of isobutyl vinyl ether. **Chemistry Letters**, v. 8, no. 5, p. 477-480, 1979

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2004.

HOLM, V. C. F.; BAILEY, G. C. **US Patent 3 032 599** (1962)

HSU, Y.; WANG, Y.; KO, A. Effect of Sulfation of Zirconia on Catalytic Performance in the Dehydration of Aliphatic Alcohols. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 56, no. 2, p. 314-322, 2009.

INSTITUO ALDOFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Aldof Lutz, 2008.

IVANOV, V. K.; BARANCHIKOV, A. Y.; KOPITSA, G. P.; LERMONTOV, S. A.; YURKOVA, L. L.; GUBANOVA, N. N.; IVANOVA, O. S.; LERMONTOV, A. S.; RUMYANTSEVA, M. N.; VASILYEVA, L. P.; SHARP, M.; PRANZAS, P. K.; TRETYAKOV, Y. D. pH control of the structure, composition, and catalytic activity of sulfated zirconia. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 198, p. 496-505, 2013.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, no. 9, p. 3140–3147, 2010.

JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, no. 1, p. 61-66, 2006

JUNG, K. T.; BELL, A. T. The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 163, no. 1-2, p. 27–42, 2000.

KAUSHIK, N.; KUMAR, K.; KUMAR, S. KAUSHIK, N.; ROY, S. Genetic variability and divergence studies in seed traits and oil content of *Jatropha (J. curcas L.)* accessions. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, no. 7, p. 497-502, 2007.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, no. 9, p. 3439-3443, 2008.

KEOGH, R. A.; SRINIVASAN, R.; DAVIS, B. H. Pt-SO₄²⁻-ZrO₂ catalysts: The impact of water on their activity for hydrocarbon conversion. **Journal of Catalysis**, v. 151, no. 2, p. 292-299, 1995.

KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M.J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, J.S.; LEE, K. Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**. v. 93-95, p. 315-320, 2004.

KISS, A. A.; DIMIAN, A. C.; ROTHENBERG, G. Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation Powered by Metal Oxides. **Energy and Fuels**, v. 22, no. 1, p. 598-604, 2008.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KOSTRIKIN, A. V.; SPIRIDONOV, F. M.; KOMISSAROVA, L. N.; LIN'KO, I. V.; KOSENKOVA, O. V.; ZAITSEV, B. E. On the Structure and Dehydration of Hydrous Zirconia and Hafnia Xerogels. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 55, no. 6, p. 866-875, 2010

KPOVIESSI, D. S. S.; ACCROMBESSI, G. C.; KOSSOUOH, C.; SOUMANOU, M. M.; MOUDACHIROU, M. Propriétés physico-chimiques et composition de l'huile non conventionnelle de pourghère (*Jatropha curcas*) de différentes régions du Bénin. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, no, 10-11, p. 1007-1012, 2004.

KUSTOV, A. L.; KUSTOVA, M. Y.; FEHRMANN, R.; SIMONSEN, P. Vanadia on sulphated-ZrO₂, a promising catalyst for NO abatement with ammonia in alkali containing flue gases. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, no. 1-2, p. 97-104, 2005.

LANDAU, M. V.; TITELMAN, L.; SHAPIRA-TCHELET, A. M.; WILSON, P.; TAVOR, D.; VRADMAN, L.; WOLFSON, A. Effect of nanoporous ZrO₂ crystal size on the surface sulphur capacity and performance of sulfated zirconia as an acidic catalytic material. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 156, p. 385-392, 2003.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, no. 4, p. 1083-1095, 2010.

LI, X.; NAGAOKA, K.; OLINDO, R.; LERCHER, J. A. Synthesis of highly active sulfated zirconia by sulfation with SO₃. **Journal of Catalysis**, v.238, no. 1, p. 39-45, 2006

LI, X. B.; NAGAOKA, K.; SIMON, L. J.; OLINDO, R.; LERCHER, J. A.; HOFMANN, A.; SAUER, J. Oxidative activation of n-butane on sulfated zirconia. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, no. 46, p. 16159–16166, 2005.

LU, H.; LIU, Y.; ZHOU, H.; YANG, Y.; CHEN, M.; LIANG, B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. **Computers and Chemical Engineering**, v. 33, no. 5, p. 1091-1096, 2009.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, no. 1, p. 1-15, 1999.

MARTÍN, C.; MOURE, A.; MARTÍN, G.; CARRILLO, E.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Fractional characterisation of jatropha, neem, moringa, trisperma, castor and candlenut seeds as potential feedstocks for biodiesel production in Cuba. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, no. 4, p. 533-538, 2010.

MEKHEMER, G. A. H. Surface characterization of zirconia, holmium oxide/zircônia and sulfated zirconia catalysts. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering. Aspects**, v. 274, no. 1-3, p. 211-218, 2006.

MELO, J. C.; BRANDER, J.; CAMPOS, W.; RONALDO, J. A.; PACHECO, J. G. A.; SCHULER, A. R. P.; STRAGEVITCH, L. Avaliação preliminar do potencial do pinhão manso para produção de biodiesel. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 2., 2007, Brasília - DF. **Anais...** Brasília: Associação Brasileira das instituições de Pesquisa Tecnológica e Inovação, 2007, p. 198-203.

MIAO, C. X.; GAO, Z. Preparation and properties of ultrafine $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ superacid catalyst. **Materials Chemistry and Physics**, v 50, no. 1, p. 15-19, 1997.

MISHRA, M. K.; TYAGI, B.; JASRA, V. Synthesis and characterization of nano-crystalline sulfated zirconia by sol-gel method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 223, no. 1-2, p. 61–65, 2004.

MORTERRA, C.; CERRATO, G, EMANUEL, C.; BOLIS, V. On the Surface Acidity of Some Sulfate-Doped ZrO_2 Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 142, no. 2, p. 349-367, 1993.

MORTERRA, C.; CERRATO, G.; PINNA, F.; SIGNORETTO, M; STRUKUL, G. On the Acid-Catalyzed Isomerization of Light Paraffins over a ZrO_2/SO_4 System: The Effect of Hydration. **Journal of Catalysis**, v. 149, no. 1, p. 181-188, 1994.

MUTHU, H.; SATHYASELVABALA, V.; VARATHACHARY, T. K.; KIRUPHA SELVARAJ, D.; NANDAGOPAL, J.; SUBRAMANIAN, S. Synthesis of biodiesel from neem oil using sulfated zirconia via transesterification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, no. 4, p. 601-608, 2010.

NAWROCKI, J.; RIGNEY, M.P.; McCORMICK, A.; CARR, P.W. Chemistry of zirconia and its use in chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 657, no. 2, p. 229-282, 1993.

NITTA, M.; SAKOH, H.; AOMURA, K. The conversion of methanol into hydrocarbons over modified zirconia. **Applied Catalysis**, v. 10, no. 2, p. 215-217, 1984.

NKAFAMIYA, I. I.; ALIYU, B. A.; MANJI, A. J.; MODIBBO, U. U. Degradation properties of wild *Adansonia digitata* (Baobab) and *Prosopis africana* (Lughu) oils on storage. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, no. 6, p.751-755, 2007.

NODA, L. K.; GONÇALVES, N. S., BORBA, S. M.; SILVEIRA, J. A. Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO₂ prepared by two synthesis routes. **Vibrational Spectroscopy**, v. 44, no. 1, p. 101–107, 2007.

NZIKOU, J. M.; MATOS, L.; MBEMBA, F.; NDANGUI, C. B.; PAMBOU-TOBI, N. P. G.; KIMBONGUILA, A.; SILOU, T.; LINDER, M.; DESOBRY, S. Characteristics and Composition of *Jatropha curcas* Oils, Variety Congo-Brazzaville. **Research Journal Applied Sciences, Engineering and Technology**, v. 1, no. 3, p. 154-159, 2009.

OLIVEIRA, A. D.; SILVA, C. C.; LIMA, L. N.; SILVA, J. D. S.; SANTOS, J. C. O.; VIEIRA, F. F.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G. Estudo da estabilidade térmica e oxidativa do óleo e do biodiesel derivados do óleo de mamona. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 5., 2006, Poços de Caldas – MG. **Livro de Resumos...** Poços de Caldas: Associação Brasileira de Contêineres de Uso Público, 2006.

OLIVEIRA, J. S.; LEITE, P. M.; SOUZA, L. B.; MELLO, V. M.; SILVA, E. C.; RUBIM, J. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; SUAREZ, P. A. Z. Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas L.* oils and application for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 449-453, 2009.

OLUTOYE, M. A.; HAMEED, B. H. Production of biodiesel fuel by transesterification of different vegetable oils with methanol using Al₂O₃ modified MgZnO catalyst. **Bioresource Technology**, v. 132, p. 103-108, 2013.

OLUTOYE, M. A.; HAMEED, B. H. Synthesis of fatty acid methyl ester from crude jatropha (*Jatropha curcas Linnaeus*) oil using aluminium oxide modified Mg–Zn heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, no. 11, p. 6392-6398, 2011.

OMOTA, F.; DIMIAN, A. C.; BLIEK, A. Fatty acid esterification by reactive distillation: Part 2—kinetics-based design for sulphated zirconia catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 58, no. 14, p. 3175-3185, 2003.

PARK, J.; WANG, Z.; KIM, D.; LEE, J. Effect of water on the esterification of free fatty acids by acid catalyst. **Bioresource Renewable Energy**, v. 35, no. 3, p. 614-618, 2010.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 16, no. 6B, p. 1313, 1330, 2005.

PRAMANIK, K. Properties and use of *Jatropha curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. **Renewable Energy**, v. 28, no. 2, p. 239-48, 2003.

QUINCOES, C.E.; GUERRERO, S.; ARAYA, P.; GONZÁLEZ, M.G. Effect of water vapor over Pd-Co/SZ catalyst for the NO selective reduction by methane. **Catalysis Communications**, v. 6, no. 1, p. 75-80, 2005.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biociência e Desenvolvimento**, v. 31, p. 28-37, 2003.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RATNAM, K. J.; REDDY, R. S.; SEKHA, N. S.; KANTAM, M. L.; FIGUERAS, L. Sulphated zirconia catalyzed acylation of phenols, alcohols and amines under solvent free conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 276, no. 1-2, p. 230–234, 2007.

RATTANAPHRA, D.; HARVEY, A. P.; THANAPIMMETHA, A.; SRINOPHAKUN, P. Simultaneous transesterification and esterification for biodiesel production with and without a sulphated zirconia catalyst. **Fuel**, v. 97, p. 467-475, 2012.

REDDY, B. M.; PATIL, M. K. Organic Syntheses and Transformations Catalyzed by Sulfated Zirconia. **Chemical Reviews**, v. 109, no 6, p. 2185-2208, 2009.

REDDY, B. M.; PATIL, M. K.; RAO, K. N.; REDDY, G. K. An easy-to-use heterogeneous promoted zirconia catalyst for Knoevenagel condensation in liquid phase under solvent-free conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 258, no. 1-2, p. 302-307, 2006.

REDDY, B. M.; PATIL, M. K.; REDDY, B. T. An efficient protocol for Aza-Michael Addition reactions under solvent-free condition employing sulfated zirconia catalyst. **Catalysis Letters**, v. 126, no. 3-4, p. 413-418, 2008.

REYES, J. F.; SEPÚLVEDA, M. A. PM-10 emissions and power of a Diesel engine fueled with crude and refined Biodiesel from salmon oil. **Fuel**, v. 85, no. 12-13, p. 1714-1719, 2006.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

RITTNER, H. **Óleo de mamona e derivados**. São Paulo: H. Rittner, 1996.

SAKHAROV, V. V.; ZAITSEV, L. M.; ZABELIN, V. N.; APRAKSIN, I. A. Properties of hafnium and zirconium hydroxides. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 17, no. 9, p. 1248-1252, 1972.

SANTOS, S. B. **Biorefinaria de pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*): Armazenamento, extração de óleo e produção sustentável de biodiesel com etanol**. 2011. 177 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.
SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHOTRA, R. K. Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. **Fuel**, v. 86, no. 10-11, p. 1365-1371, 2007.

SARZANINI, C.; SACCHERO, G.; PINNA, F.; SIGNORETTO, M.; CERRATO, G.; MORTERRA, C. Amount and nature of sulfates at the surface of sulfate-doped zirconia catalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, no. 2, p. 353-360, 1995

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal the Brazilian Chemical Society**, v. 9, no. 1, p. 199-210, 1998.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS.
Cartilha Biodiesel. Brasília, DF. 2007. Disponível em:
<<http://www.sebrae.com.br/setor/agroenergia/acesse/biblioteca-on-line/cartilha-biodiesel>>. Acesso em: 12 ago. 2013.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOW, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, no. 4, p. 603-619. 1985.

SINGH, J.; BARGALE, P. C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. **Journal of food engineering**, v. 43, no. 2, p. 75-82, 2000.

SOHN, J. R.; KIM, H. W. Catalytic and surface properties of ZrO₂ modified with sulfur compounds. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 52, no. 3, p. 361-374, 1989.

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, no. 1-2, p. 42-48, 2009.

STAMENKOVIĆ, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELJKOVIC, A. B.; The Production of Biodiesel from Vegetable Oils by Ethanolysis: Current State and Perspectives. **Fuel**, v. 90, no. 11, p. 3141-3155, 2011.

STOFFEL, W.; CHU, F.; AHRENS, E. H. Analysis of Long-Chain Fatty Acids by Gas-Liquid Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 31, no. 2, p. 307-308, 1959.

SUJA, H.; DEEPA, C. S.; SREEJA RANI, K.; SUGUNAN, S. Liquid phase benzylation of arenes over iron promoted sulphated zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 230, no. 1-2, p. 233-243, 2002.

SUN, Y.; MA, S.; DU, Y.; YUAN, L.; WANG, S.; YANG, J.; DENG, F.; XIAO, F. Solvent-free preparation of nanosized sulfated zirconia with Brønsted acidic sites from a simple calcination. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 109, no. 7, p. 2567-2572, 2005.

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**. V. 257, no. 2, p. 213-223, 2004.

TANAKA, T.; ITAGAKI, A.; ZHANG, G.; HATTORI, H.; TANABE, K. Selective conversion of 4-Isopropenyl-1-methylcyclohex-1-ene to 4-Isopropylidenyl-1-methylcyclohex-1-ene over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. **Journal of Catalysis**, v. 122, no. 2, p. 384-388, 1990.

TANGCHUPONG, N.; KHAODEE, W.; JONGSOMJIT, B.; LAOSIRIPOJANA, N.; PRASERTHDAM, P.; ASSABUMRUNGRAT, S. Effect of calcination temperature on characteristics of sulfated zirconia and its application as catalyst for isosynthesis. **Fuel Processing Technology**, v. 91, no. 1, p. 121-126. 2010.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, no. 8, p. 569-575, 2007.

TRAN, M.; GNEP, N. S.; SZABO, G.; GUISET, M. Influence of the calcination temperature on the acidic and catalytic properties of sulphated zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v 171, no. 2, p. 207-217, 1998.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions**: Draft Technical Report, Ann Arbor, MI, USA, 2002.

UTSA, N. Use of tobacco seed oil methyl ester in a turbocharged indirect injection diesel engine. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, no. 1, p. 77-86, 2005.

VAUDAGNA, S. R.; COMELLI, R. A.; FÍGOLI, N. S. Influence of the tungsten oxide precursor on $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ and $\text{PtWO}_x\text{-ZrO}_2$ properties. **Applied Catalysis A: General**, v.164, no. 1-2, p. 265-280, 1997.

VISENTAINER, J. V. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 274-279, 2012.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos Graxos em Óleos e Gorduras: Identificação e Quantificação**. 1. Ed. São Paulo: Varela, 2006.

WANI, S. P.; OSMAN, M.; D´SILVA, E.; SREEDEVI, T. K. Improved livelihoods and environmental protection through biodiesel plantations in Asia. **Asian Biotechnology Development Review**, v. 8, no. 2, p. 11-29, 2006.

WARD, D. A.; KO, E. I. One-step synthesis and characterization of zirconia-sulfate aerogels as solid superacids. **Journal of catalysis**, v. 150, no. 1, p. 18-33, 1994.

WEN, Z.; TY, X.; TU, S.; YAN, J.; DAHLQUIST, E. Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO₂-MgO mixed oxides. **Bioresource Technology**, v. 101, no. 24, p. 9570-9576, 2010.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, no. 1-2, p. 24-32, 2006.

YADAV, G. D.; NAIR, J. J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 33, p. 1-48, 1999.

YOO, S. J.; LEE, H.; VERIANSYAH, B.; KIM, J.; KIM, J.; LEE, Y. Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts. **Bioresource Technology**, v. 101, no. 22, p. 8686-8689, 2010.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, no. 1, p. 1-16, 2003.