

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

# **PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE MACAÚBA POR CATÁLISE HETEROGÊNEA**

Thiago Luiz Belo Pasa

Tecnólogo em Processos Químicos, UTFPR, 2013

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Dissertação de Mestrado submetida à  
Universidade Estadual de Maringá, como parte  
integrante dos requisitos necessários à obtenção  
do Grau de Mestre em Engenharia Química,  
Área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil  
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

Pasa, Thiago Luiz Belo

P277p      Produção de biodiesel de óleo de macaúba por  
catálise heterogênea / Thiago Luiz Belo Pasa. --  
Maringá, 2015.

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

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de  
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química - Área de Concentração:  
Desenvolvimento de Processos, 2015.

1. Biodiesel. 2. Catálise heterogênea. 3. Amberlyst  
15. I. Pereira, Nehemias Curvelo, orient. II.  
Universidade Estadual de Maringá. Centro de  
Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Área  
de Concentração: Desenvolvimento de Processos. III.  
Título.

CDD 21.ed. 660.29

AHS-002813

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

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Thiago Luiz Belo Pasa perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 26 de junho de 2015.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira  
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves  
Membro



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo  
Membro

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais Gilmar e Telma por todo o ensinamento, compreensão, amor e dedicação para que pudesse realizar os objetivos de minha vida.

À minha noiva Flávia, por compartilhar esse momento comigo, me apoiando, aconselhando e dedicando esforços para que eu pudesse concluir esse trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira pela dedicada orientação, sugestões e críticas para a conclusão dessa dissertação de mestrado, contribuindo significativamente para meu aprimoramento profissional.

Aos amigos do Laboratório de Separação de Partículas I e II, Fernanda, Janaína, Jéssica, Matheus e Gredson por estarem presentes sempre que necessário, me ajudando dentro e fora do laboratório. A todos os alunos de iniciação científica, em especial ao Lucas e a Carla por estarem sempre prontos a me ajudar no que fosse preciso.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ) pela oportunidade de realização do mestrado.

À CAPES, por ter proporcionado uma bolsa de estudos que apoiou a realização desta pesquisa.

# **PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE MACAÚBA POR CATÁLISE HETEROGÊNEA**

**AUTOR: THIAGO LUIZ BELO PASA**

**ORIENTADOR: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790 , Bloco E-46 - 09, CEP 87020-900 - Maringá – PR, Brasil, defendida em 26 de junho de 2015. 94 p.

## **RESUMO**

Os biocombustíveis vêm ganhando espaço por apresentar características que os destacam como ambientalmente corretos. O biodiesel se encaixa como um biocombustível que pode substituir o óleo diesel derivado do petróleo. Ele pode ser obtido de matérias primas diversas, sendo sua fonte principal de produção os triacilglicerídeos e ácidos graxos livres. A Macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood. ex Mart.) é uma palmeira arborescente nativa de florestas tropicais, com ampla distribuição geográfica e grande produção de óleo/ha. O óleo da polpa da Macaúba apresenta características que possibilitam a produção de biodiesel, possui grande quantidade de ácidos graxos livres, dificultando o processo tradicional de produção do biodiesel com catalisador básico. O catalisador mais indicado para matérias primas com essa características são catalisadores ácidos. Com o intuito de diminuir os contaminantes e facilitar o processo de purificação foi empregado um catalisador heterogêneo ácido, a Amberlyst 15, que pode ser também reutilizada. O óleo da polpa de macaúba, o catalisador heterogêneo, o adsorvente e o biodiesel produzido foram caracterizados por metodologias oficiais fornecidas pela ANP e AOCS e referências. A produção do biodiesel foi realizada em reator Parr 4842 utilizando um planejamento DCCR e 2<sup>3</sup> completo. A mistura reacional foi de etanol, óleo da polpa de Macaúba e Amberlyst 15, o produto seguiu para purificação por lavagem obtendo-se um teor de ésteres de 89% ésteres etílicos e conversões de AGL de 86%. Com o objetivo de aprimorar a lavagem úmida e obter resultados dentro das especificações exigidas pela ANP, foi realizado um estudo de adsorção, ajustando modelos cinéticos de adsorção e

de isothermas. Os resultados da adsorção mostraram que em 120 minutos acontece a estabilização da adsorção e os resultados de glicerol livre se encontram dentro das especificações. A produção de biodiesel por catálise heterogênea utilizando o óleo da polpa de Macaúba e a resina Amberlyst 15 se mostrou promissora e com resultados próximos ao esperado de um biodiesel de qualidade.

Palavras-chave: Biodiesel. Macaúba. Catálise heterogênea. Amberlyst 15.

## PRODUCTION OF BIODIESEL FROM MACAÚBA OIL BY HETEROGENEOUS CATALYSIS

**AUTHOR: THIAGO LUIZ BELO PASA**

**SUPERVISORS: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46-09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on June, 26, 2015. 94 p.

### ABSTRACT

Biofuels are gaining space for presenting features that highlight how environmentally friendly. The biodiesel fits like a biofuel that can replace diesel oil derived from oil. It can be obtained from various raw materials, and its main source of production the triacylglycerides and free fatty acids. The Macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood. Ex Mart.) Is a native arborescent palm of tropical forests, with wide geographical distribution and large production of oil / ha. Oil Pulp Macaúba has characteristics that enable the production of biodiesel, has a large amount of free fatty acids, hindering the traditional process biodiesel production with basic catalyst. The catalyst most suitable for materials with such characteristics are acid catalysts. In order to reduce contaminants and facilitate the purification process was employed a heterogeneous acid catalyst, the Amberlyst 15, which can also be reused. The oil macaúba pulp, the heterogeneous catalyst, the adsorbent and the biodiesel produced were characterized by official methods provided by the ANP and AOCS and references. The production of biodiesel was held in 4842 Parr reactor using a CCRD planning and  $2^3$  complete. The reaction mixture was ethanol, oil Macaúba pulp and Amberlyst 15, the product followed by washing for purification to give a content of 89% esters and ethyl esters conversion of 86% GLA. In order to improve the wet wash and get results within the specifications required by the ANP, a study of adsorption was carried out by adjusting kinetic models of adsorption isotherms and. The results showed that adsorption takes place within 120 minutes of stabilization and adsorption of free glycerol results are within specification. The production of biodiesel by heterogeneous

catalysis using oil Macaúba pulp and Amberlyst 15 proved promising and with results close to expectations of a quality biodiesel.

**Keywords:** Biodiesel. Macaw. Heterogeneous catalysis. Amberlyst 15.



## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPITULO 2</b> .....	<b>3</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1. MATÉRIAS PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	3
2.2. POTENCIALIDADES E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MACAÚBA .....	5
2.3. OBTENÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS.....	7
2.3.1. Reação de transesterificação.....	7
2.3.2. Reação de esterificação .....	9
2.3.3. Reação simultânea de transesterificação e esterificação .....	9
2.4. CATÁLISE HETEROGÊNEA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	10
2.4.1. Catálise heterogênea básica .....	10
2.4.2. Catálise heterogênea ácida.....	12
2.5. AMBERLYST 15 COMO CATALISADOR ÁCIDO HETEROGÊNEO .....	13
2.6. QUALIDADE DO BIODIESEL E ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS .....	15
2.6.1. Índice de acidez .....	16
2.6.2. Teor de umidade .....	16
2.6.3. Viscosidade cinemática .....	17
2.7. PURIFICAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS.....	17
2.8 REVISÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>20</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>20</b>
3.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E ÉSTERES DE MACAÚBA.....	20
3.1.1. Análise da composição dos ácidos graxos (AG) .....	20
3.1.2. Comportamento reológico .....	21
3.1.3. Massa específica.....	21
3.1.4. Determinação do índice acidez.....	21
3.1.5. Índice de saponificação .....	22
3.1.6. Determinação da massa molar.....	23
3.1.7. Teor de umidade .....	23
3.1.8. Purificação do óleo bruto da polpa da macaúba.....	23
3.1.9. Método titulométrico para análise do teor de glicerol livre.....	23
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR HETEROGÊNEO E DO ADSORVENTE.....	24
3.2.1. Granulometria do catalisador .....	24
3.2.2. Granulometria do adsorvente .....	25
3.2.3. Concentração dos sítios ácidos .....	25
3.2.4. Caracterização textural por adsorção/dessorção de nitrogênio.....	26
3.2.5. Caracterização morfológica.....	26
3.2.6. Espectroscopia no infravermelho .....	26
3.2.7. Ponto de carga zero.....	27
3.3. PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO/ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEOS VEGETAIS.....	27

3.4.	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO .....	27
3.5.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	27
3.6.	TEOR DE ÉSTERES ETÍLICOS .....	28
3.7.	CONVERSÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS LIVRES EM ÉSTERES ETÍLICOS .....	28
3.8.	METODOLOGIAS DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL .....	29
3.9.	PURIFICAÇÃO POR ADSORÇÃO.....	29
3.9.1.	Cinética de adsorção .....	29
3.5.1.	Isoterma de adsorção .....	30
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>.....</b>	<b>32</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>.....</b>	<b>32</b>
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA .....	32
4.1.1.	Composição dos ácidos graxos.....	33
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DA RESINA AMBERLYST 15.....	34
4.2.1.	Distribuição do tamanho de partícula do catalisador.....	34
4.2.2.	Concentração dos sítios ácidos da resina sulfonada Amberlyst 15 .....	35
4.2.3.	Caracterização textural por adsorção/dessorção de nitrogênio.....	35
4.2.4.	Microscopia eletrônica de varredura .....	36
4.2.5.	Espectroscopia de energia dispersiva .....	37
4.2.6.	Espectroscopia no infravermelho .....	38
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO .....	39
4.3.1.	Distribuição do tamanho de partícula.....	39
4.3.2.	Caracterização textural por adsorção/dessorção de nitrogênio do adsorvente .....	40
4.3.3.	Caracterização morfológica do adsorvente.....	41
4.3.4.	Espectroscopia de energia dispersiva do adsorvente.....	41
4.3.5.	Ponto de carga zero.....	42
4.1.	COMPORTAMENTO DA REAÇÃO COM O TEMPO.....	43
4.2.	PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS.....	44
4.2.1.	Planejamento experimental DCCR 2 <sup>3</sup> .....	45
4.2.2.	Planejamento 2 <sup>3</sup> completo .....	52
4.2.3.	Análise dos resultados da reação de transesterificação/esterificação .....	59
4.3.	PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL.....	61
4.3.1.	Cinética de adsorção .....	61
4.3.2.	Isoterma de adsorção .....	63
4.4.	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL PRODUZIDO E PURIFICADO POR ADSORÇÃO .	65
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>.....</b>	<b>68</b>
<b>CONCLUSÕES</b>	<b>.....</b>	<b>68</b>
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>.....</b>	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>.....</b>	<b>70</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Perfil da palmeira de Macaúba ( <i>Acrocomia aculeata</i> ).....	5
<b>Figura 2:</b> Morfologia da palmeira e do fruto da Macaúba ( <i>Acrocomia aculeata</i> ). .....	6
<b>Figura 3:</b> Transesterificação de triacilglicerídeos com álcool.....	8
<b>Figura 4:</b> Mecanismos da reação de transesterificação por catálise alcalina. ....	11
<b>Figura 5:</b> Mecanismos de saponificação de triacilglicerídeos.....	12
<b>Figura 6:</b> Hidrólise de triacilglicerídeos e de diacilglicerídeos e a consequente formação de ácidos graxos livres.....	12
<b>Figura 7:</b> Protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brönsted-Lowry.....	14
<b>Figura 8:</b> Formula molecular da Amberlyst 15. ....	15
<b>Figura 10:</b> Densímetro modelo DMA 5000 Anton Paar. ....	21
<b>Figura 11:</b> Composição dos ácidos graxos do óleo da polpa de Macaúba. ....	33
<b>Figura 12:</b> Microscopia de varredura da Amberlyst 15.....	36
<b>Figura 13:</b> EDS antes da reação. ....	37
<b>Figura 14:</b> EDS após a reação. ....	38
<b>Figura 15:</b> FTIR realizado na Amberlyst 15. ....	38
<b>Figura 16:</b> Imagem do MEV em 80x e 600x do carvão ativado utilizado como adsorvente.....	41
<b>Figura 17:</b> Espectroscopia de energia dispersiva do adsorvente. ....	42
<b>Figura 18:</b> Comportamento da determinação do ponto de carga zero.....	43
<b>Figura 20:</b> Diagrama de Pareto resultante do planejamento fatorial DCCR que avalia os efeitos de cada variável para o Teor. ....	47
<b>Figura 21:</b> Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função do catalisador e razão molar etanol:óleo (DCCR).....	48
<b>Figura 22:</b> Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função do catalisador e temperatura (DCCR). ....	48
<b>Figura 23:</b> Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função da temperatura e razão molar etanol:óleo (DCCR). ....	48
<b>Figura 24:</b> Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial DCCR que avalia os efeitos de cada variável para a conversão.....	50
<b>Figura 25:</b> Gráfico de superfície e contorno para a conversão em ésteres obtidos em função do catalisador e razão molar etanol:óleo (DCCR).....	50
<b>Figura 26:</b> Gráfico de superfície e contorno para a conversão em ésteres obtidos em função do catalisador e temperatura (DCCR).....	51
<b>Figura 27:</b> Gráfico de superfície e contorno para a conversão em ésteres obtidos em função da temperatura e razão molar etanol:óleo (DCCR). ....	51
<b>Figura 28:</b> Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial que avalia os efeitos de cada variável para o Teor.....	55
<b>Figura 29:</b> Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função da temperatura e razão molar etanol:óleo.....	55
<b>Figura 30:</b> Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função do catalisador e razão molar etanol:óleo. ....	56
<b>Figura 31:</b> Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função do catalisador e temperatura. ....	56

<b>Figura 32:</b> Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial que avalia os efeitos de cada variável para a conversão. ....	58
<b>Figura 33:</b> Gráfico de superfície e contorno para a conversão em ésteres obtidos em função da temperatura e razão molar etanol:óleo. ....	58
<b>Figura 34:</b> Gráfico de superfície e contorno para a conversão em ésteres obtidos em função do catalisador e razão molar etanol:óleo. ....	59
<b>Figura 35:</b> Gráfico de superfície e contorno para a conversão em ésteres obtidos em função do catalisador e temperatura. ....	59
<b>Figura 36:</b> Remoção do glicerol no biodiesel de óleo de Macaúba a 25°C. ....	61
<b>Figura 37:</b> Modelos de cinética de adsorção de Lagergren. ....	62
<b>Figura 38:</b> Efeito da dosagem do carvão ativado. ....	63
<b>Figura 39:</b> Dados de equilíbrio de adsorção para a determinação da isoterma de adsorção do glicerol. ....	64

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Produtividade média do óleo por hectare de algumas oleaginosas. ....	4
<b>Tabela 2:</b> Estimativas de produtividade de <i>Acrocomia aculeata</i> em função da densidade de plantas por área. ....	5
<b>Tabela 3:</b> Avaliação geral do teor de óleo do fruto Macaúba. ....	6
<b>Tabela 4:</b> Composição, densidade e teor de óleo do coco da Macaúba. ....	7
<b>Tabela 5:</b> Principais especificações do biodiesel, com os limites permitidos. ....	16
<b>Tabela 6:</b> Abertura das peneiras utilizadas para o catalisador em milímetros. ....	24
<b>Tabela 7:</b> Abertura das peneiras utilizadas para o adsorvente em milímetros. ....	25
<b>Tabela 8:</b> Matriz experimental para o planejamento fatorial composto com axiais. ....	28
<b>Tabela 10:</b> Características físico-químicas do óleo da polpa de Macaúba. ....	32
<b>Tabela 11:</b> Composição em ácidos graxos da polpa do fruto de Macaúba. ....	34
<b>Tabela 12:</b> Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter da resina catalítica Amberlyst 15. ....	34
<b>Tabela 13:</b> Concentração dos sítios ácidos da resina Amberlyst 15. ....	35
<b>Tabela 14:</b> Análise de BET da Amberlyst 15. ....	35
<b>Tabela 15:</b> Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter do carvão ativado. ....	40
<b>Tabela 16:</b> Caracterização textural do carvão ativado utilizado como adsorvente. ....	40
<b>Tabela 17:</b> Teor de ésteres etílicos com o aumento do tempo. ....	44
<b>Tabela 19:</b> Matriz do planejamento fatorial e os resultados obtidos das variáveis para análise da produção de ésteres etílicos do óleo da polpa de Macaúba. ....	45
<b>Tabela 20:</b> Análise de variância (ANOVA) para o teor em ésteres obtidos a partir do óleo bruto da polpa de Macaúba. ....	46
<b>Tabela 21:</b> Análise do $F_{calc}$ do modelo para o teor do DCCR. ....	46
<b>Tabela 22:</b> Análise de variância (ANOVA) para a conversão dos ácidos graxos em ésteres obtidos a partir do óleo bruto da polpa de Macaúba. ....	49
<b>Tabela 23:</b> Análise do $F_{calc}$ do modelo para a conversão do DCCR. ....	49
<b>Tabela 23:</b> Matriz experimental para o planejamento fatorial composto. ....	52
<b>Tabela 24:</b> Matriz do planejamento experimental e os resultados obtidos das variáveis para análise da produção de ésteres etílicos do óleo da polpa de Macaúba. ....	53
<b>Tabela 25:</b> Análise de variância (ANOVA) para o teor em ésteres obtidos a partir do óleo bruto da polpa de Macaúba. ....	54
<b>Tabela 26:</b> Análise do $F_{calc}$ para o modelo para o teor do $2^3$ completo. ....	54
<b>Tabela 27:</b> Análise de variância (ANOVA) para a conversão dos ácidos graxos em ésteres obtidos a partir do óleo bruto da polpa de Macaúba. ....	57
<b>Tabela 28:</b> Análise do $F_{calc}$ para o modelo para a conversão do $2^3$ completo. ....	57
<b>Tabela 29:</b> Parâmetros cinéticos de ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren. ....	62
<b>Tabela 30:</b> Parâmetros cinéticos de ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem de Lagergren. ....	62
<b>Tabela 31:</b> Caracterização do biodiesel produzido no reator Parr e na melhor condição. ....	65
<b>Tabela 32:</b> Biodiesel produzido no balão de 3 bocas caracterizado após diferentes purificações. ....	67

## NOMECLATURA

A	Volume gasto na titulação da amostra.
AG	Ácidos Graxos.
AGL	Ácido Graxo Livre.
ANOVA	Análise de variância.
ANP	Agência nacional de petróleo e gás natural.
AOCS	American oil chemist's society.
B	Volume gasto na titulação do branco.
BET	Brunauer–Emmett–Teller.
DCCR	Delineamento completo rotacional.
$D_{\text{médio}}$	Diâmetro médio da peneira, em milímetros.
$D_{\text{peneira}}$	Diâmetro de abertura da peneira, em milímetros.
$D_{\text{Sauter}}$	Diâmetro médio de Sauter.
f	Fator de correção da solução.
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada.
$k_1$	Constante cinética de primeira ordem em $\text{min}^{-1}$ .
$k_2$	Constante cinética de segunda ordem em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ .
$M_c$	Massa de catalisador contida no interior da peneira.
MH	Massa molar de um hidrogênio.
Miag	Massa molar do ácido graxo i.
MMM	Massa molar média dos ânions carboxilatos de cadeia longa.
MMTG	Massa molar do Triacilglicerídeo.
P	Massa da amostra em gramas.
Q	Glicerol por massa de adsorvente em $\text{mg g}^{-1}$ em função do tempo.
$q_e$	Quantidade de glicerol por massa de adsorvente em $\text{mg g}^{-1}$ no equilíbrio.
t	Tempo de contato entre o adsorvente e a solução em min.
v	Volume em mL gasto na titulação.
$Z_i$	Porcentagem de ácido graxo.
$\Delta\phi$	Fração das partículas retidas na peneira.
$\Delta\phi/D_{\text{médio}}$	Fração das partículas retidas na peneira dividida pelo diâmetro médio da peneira.

$\varphi<$  Fração das partículas que apresentam um diâmetro menor que o diâmetro da peneira.

$\varphi>$  Fração das partículas que apresentam um diâmetro maior que o diâmetro da peneira.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A rápida industrialização e a crescente demanda por combustíveis fósseis criou a necessidade de procurar combustíveis alternativos que pudessem ser produzidos a partir de fontes renováveis, como a biomassa (PETERSON, 1998).

Os combustíveis fósseis são grandes poluidores do ambiente, tanto pelo descarte de resíduos, quanto pelos derramamentos que eventualmente ocorrem no solo e na água.

Alguns países buscam formas alternativas de combustíveis, como o Brasil na década de 70 que lançou o programa Proálcool, que visava diminuir o consumo da gasolina desenvolvendo carros movidos a etanol. Essas ações refletem a importância crescente do uso de combustíveis provenientes de biomassa, como o etanol (ANP, 2014).

O combustível produzido de fontes renováveis da biomassa é chamado de biocombustível. É definida como material orgânico de origem biológica ou de materiais não-fósseis (PARENTE, 2003).

O biodiesel é considerado um biocombustível e pode ser produzido por diversas matérias primas. Dessa forma, faz-se necessário a busca por matérias primas alternativas que, não apresentem competição com culturas alimentares e também possuam alta produtividade, aliando a baixos custos de produção.

O óleo da polpa de Macaúba é um óleo extraído de uma oleaginosa com grande capacidade de produção, não competidora com a alimentação e apresenta facilidade em seu cultivo.

Apesar das características favoráveis do óleo da polpa de Macaúba, o mesmo apresenta um índice de acidez superior a  $2 \text{ mgKOH g}^{-1}$ , recomendados para o uso de catálise alcalina para realizar a transesterificação homogênea (KNOTHE et al., 2006). A alternativa para a produção de biodiesel com matéria prima com alta acidez é a utilização de catálise ácida, sendo que os ácidos graxos são esterificados simultaneamente à transesterificação dos triacilglicerídeos. O uso de catalisadores ácidos homogêneos exige um controle grande no produto final, devido à corrosão de partes metálicas dos motores, causados por resquícios de ácidos presentes no biodiesel (RAMOS et al., 2011).



Com o intuito de utilizar matérias primas de baixo custo e com grande produção, os catalisadores sólidos ácidos surgem como alternativa para a produção do biodiesel. Dentre os catalisadores sólidos ácidos destaca-se a Amberlyst 15, com grande capacidade de troca iônica, alta seletividade e resistência, fabricada especialmente para reações em meio orgânico (CHAVAN *et al.*, 2002).

O trabalho teve como objetivo geral produzir biodiesel tendo como fonte oleaginosa a Macaúba e utilizando catálise heterogênea, avaliar a aplicabilidade dos processos de adsorção na separação e purificação de biodiesel para atender as exigências da Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural. Para tanto os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Caracterizar o óleo da polpa da Macaúba pela metodologia oficial da AOCS;
- Caracterizar o catalisador sólido utilizado na reação;
- Caracterizar o adsorvente utilizado na purificação;
- Produzir ésteres etílicos a partir do óleo de Macaúba por transesterificação/esterificação com catálise heterogênea utilizando reator sob pressão;
- Analisar os parâmetros operacionais do processo de produção, e
- Analisar e otimizar o processo de separação e purificação do biodiesel.

A apresentação da dissertação está dividida em seis capítulos. No Capítulo 1, referente à introdução, estão apresentados: o problema de forma sucinta, características da matéria prima, problemas durante a reação e os principais objetivos do trabalho. O Capítulo 2 trata da revisão bibliográfica do tema estudado. São apresentados alguns conceitos e trabalhos nacionais e internacionais envolvendo a produção de biodiesel e suas técnicas. Os materiais e métodos utilizados são descritos em detalhes no Capítulo 3. Em seguida, no Capítulo 4 são avaliados e discutidos os resultados dos ensaios experimentais. No Capítulo 5 são destacadas as conclusões do trabalho. Finalmente, no Capítulo 6, são listadas as referências utilizadas.

## CAPITULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A sociedade em que vivemos é altamente dependente da energia fóssil, tais como petróleo, carvão e gás natural (SARKAR *et al.*, 2011). Iniciam-se grandes mudanças na produção e utilização de biocombustíveis no Brasil e a expectativa é que o país seja um dos principais produtores e consumidores, devido a grande vantagem em relação aos outros países que já produzem, que é a sua biodiversidade (DANTAS *et al.*, 2011; PADULA *et al.*, 2012).

Além da restrição de ofertas de derivados de petróleo (RATHMANN *et al.*, 2005) a preocupação com os impactos ambientais causados pela emissão de gases poluentes também contribuiu para o avanço na produção e uso de biodiesel como alternativa energética.

A utilização de óleos vegetais como combustíveis foi sugerida pela primeira vez em 1900 por Rudolf Diesel (1853-1913), inventor do motor a diesel. No Brasil, os estudos nessa área foram iniciados na década de 70, na Universidade Federal do Ceará, com o desenvolvimento de um produto oriundo de óleos vegetais que possuía características semelhantes às do diesel mineral (RAMOS, 2011).

#### 2.1. Matérias Primas Para a Produção de Biodiesel

A matéria prima é um dos principais pontos para produção de biodiesel. Torna-se necessário levar em conta alguns fatores como o valor agregado em alguns tipos de óleos, que pode impactar no preço final do biodiesel, o percentual de óleo no grão e a produção de grãos por área, a facilidade agrícola de cada região, principalmente, a produção de biodiesel por fontes não alimentares (QUINTELLA *et al.*, 2009).

Para definir qual a matéria prima oleaginosa ideal, podemos analisar as produtividades médias. Para tanto, é apresentada na Tabela 1 o rendimento em óleo/ha de algumas oleaginosas. A Macaúba possui vantagem pela grande produção de óleo/ha e também devido a sua umidade baixa, comparando, por exemplo, com o Pequi (ARAÚJO *et al.*, 2011).

**Tabela 1:** Produtividade média do óleo por hectare de algumas oleaginosas.

Oleaginosa	(Litros de óleo/ha)
Amendoim	800 a 1.200
Mamona	400 a 1.000
Girassol	800 a 1.500
Soja	400 a 650
Algodão	250 a 500
Dênde	5.500 a 8.000
Babaçu	1.500 a 2.000
Colza/canola	650 a 1.000
Pequi	2.600 a 3.200
Pinhão manso	3.000 a 3.600
Macaúba	3.500 a 4.000

Fonte: ARAÚJO *et al.* (2011).

A produção convencional de biodiesel comercial é baseada na utilização de culturas energéticas comestíveis como o óleo de soja, canola, coco e de palma (MA e HANNA, 1999; LIM *et al.*, 2010). Buscam-se matérias primas que não seja competitiva com alimentos. A oleaginosa Macaúba é altamente produtiva e sua composição confere ótimas características para a produção de biodiesel (BANDEIRA, 2001).

O fruto de Macaúba é constituído por duas fontes de óleo: polpa e amêndoa, e todo fruto é aproveitável – casca, polpa, castanha e amêndoa (CARGNIN *et al.*, 2008). Dentre os diversos óleos vegetais, o óleo de Macaúba representa uma alternativa promissora (AZEVEDO FILHO *et al.*, 2012). Sua capacidade de produção de óleo vegetal pode chegar a quatro mil litros por hectare por ano, sendo que por meio de plantios racionais e de programas de melhoramento este valor pode aumentar consideravelmente (NUCCI *et al.*, 2008), podendo chegar a uma produção de óleo vegetal de 6.000 kg de óleo por hectare (SILVA e ANDRADE, 2011).

Dentre os diversos óleos vegetais, o óleo extraído do fruto da Macaúba representa uma alternativa promissora, pois é constituído principalmente de triacilgliceróis (>95 %) e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis. A espécie (*Acrocomia aculeata*) vem se destacando como matéria prima para produção de biodiesel por produzir um óleo não comestível e assim não compromete a dieta humana. O fruto de Macaúba é constituído por duas fontes de óleo, o mesocarpo/polpa e

amêndoa, eles possuem alto teor de óleo que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel (MELO, 2012).

## 2.2. Potencialidades e Composição Química Da Macaúba

A Macaúba é também chamada de macaúva, bacaiuva, bacaiuveira, entre outros, seu nome científico é *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart. e pertence à família *Arecaceae*. A Figura 1 apresenta o perfil da palmeira .



**Figura 1:** Perfil da palmeira de Macaúba (*Acrocomia aculeata*).

Cargnin *et al.* (2008) destacam a facilidade em cultivar a Macaúba no cerrado brasileiro, principalmente associado à pecuária. Seus estudos mostraram que a produção de óleo em relação à área de cultivo tem grande potencial para cobrir a demanda se cultivado de forma correta.

A Tabela 2 apresenta o rendimento de óleo de Macaúba produzido relacionando à quantidade de plantas por área.

**Tabela 2:** Estimativas de produtividade de *Acrocomia aculeata* em função da densidade de plantas por área.

Plantas ha <sup>-1</sup>	Rendimento de óleo (kg ha <sup>-1</sup> )
100	1840 - 2.300
123	2.264 - 2.829
156	2.879 - 3.588
216	3.974 - 4.968

Fonte: CARGNIN *et al.* (2008).

A Macaúba é um fruto redondo, verde-amarelado, de 3,5 a 5,0 cm de diâmetro, com polpa amarelada e uma única semente envolvida por uma casca dura, tendo sua amêndoa oleaginosa e comestível. A Figura 2 mostra a morfologia da palmeira e do fruto da Macaúba.



**Figura 2:** Morfologia da palmeira e do fruto da Macaúba (*Acrocomia aculeata*).

Os frutos da Macaúba amadurecem principalmente em setembro a janeiro e a coleta dos frutos é feita pela sua queda espontânea (LORENZI, 2006).

A Tabela 3 mostra a visão geral do teor de óleo por fruto.

**Tabela 3:** Avaliação geral do teor de óleo do fruto Macaúba.

<b>Características do fruto Macaúba</b>	<b>Valores</b>
Massa (g)	46,0
Teor de Umidade (% m/m)	33,0
Teor de óleo do fruto fresco (% m/m)	22,9
Teor do óleo do fruto seco (% m/m)	34,3

Fonte: MELO, (2012).

Ao comparar a quantidade da produção da Macaúba com a soja, foi comprovado que a Macaúba pode produzir quase 6 vezes mais que a soja. Mais estudos estão em fase de seleção de plantas matrizes para iniciar o melhoramento genético. A Tabela 4 apresenta a composição e o teor de óleo em cada componente do fruto.

**Tabela 4:** Composição, densidade e teor de óleo do coco da Macaúba.

Componente	Composição do fruto (% m/m)	Teor de Óleo (% m/m)	Densidade do óleo (kg m <sup>-3</sup> )
Casca	24,1	9,80	9194
Mesocarpo/polpa	39,6	69,9	9256
Tegumento	29,0	-	-
Amêndoa	7,30	58,0	9176

Fonte: NUCCI *et al.* (2008).

O óleo da polpa de Macaúba possui uma composição em ácidos graxos que o consagra entre os óleos de alta qualidade, principalmente, em razão do alto teor de ácido oleico (53 a 55%).

São extraídos dois tipos de óleo da Macaúba, assim como em oleaginosas que contêm amêndoa e polpa. Da amêndoa é retirado um óleo fino, o qual é rico em ácido láurico e oleico, representando em torno de 15% do total de óleo na planta. O óleo da polpa é constituído principalmente de ácido oleico e palmítico, sendo o óleo com maior potencial para a fabricação de biodiesel (CARGNIN *et al.*, 2008).

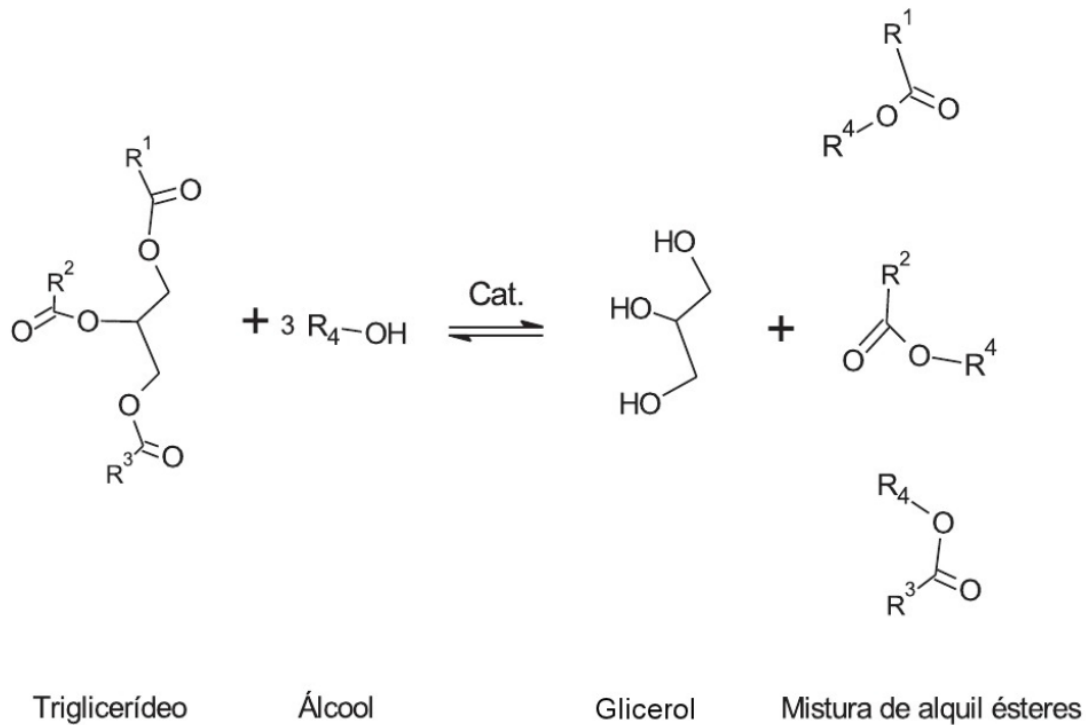
## 2.3. Obtenção de Ésteres Etílicos

### 2.3.1. Reação de transesterificação

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a reação de um óleo ou uma gordura, com um álcool, para formar ésteres e glicerol. Este processo tem sido amplamente utilizado para evitar a alta viscosidade dos triacilglicerídeos (FANGRUI, 1999).

O biodiesel é definido, quimicamente, como um éster de ácido graxo de cadeia longa, derivado de fontes de lipídios renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais. De um modo geral, chama-se transesterificação a reação de um lipídio com um

álcool para produzir um éster e um co-produto, o glicerol. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diacilglicerídeos são os intermediários. A reação geral de transesterificação é apresentada na Figura 3.



**Figura 3:** Transesterificação de triacilglicerídeos com álcool.

A reação de transesterificação deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerol, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação (KNOTHE *et al.*, 2006).

No caso da transesterificação o rendimento depende do deslocamento do equilíbrio a favor dos ésteres. Por meio da otimização de parâmetros tais como temperatura, a concentração do catalisador e a razão molar álcool/óleo pode-se obter maiores rendimentos. São necessários três mols de álcool para cada mol de triacilglicerídeo. Na prática é sempre utilizado excesso de álcool, de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocando o equilíbrio da reação para o lado dos produtos) e permitir a separação do glicerol formado (KNOTHE *et al.*, 2006).

As energias renováveis na forma de biodiesel estão cada vez mais chamando a atenção dos países devido as características favoráveis ao meio ambiente. O biodiesel ainda é capaz de ser combustível para motor a diesel sem necessidade de modificações

complexas no motor. Ele também tem a vantagem da abundância de matéria prima que garante o fornecimento contínuo (MEKHILEF, 2011).

O glicerol, subproduto da produção de biodiesel, pode ser utilizada como matéria prima na produção de tintas, adesivos, produtos farmacêuticos, têxteis, entre outros (RAMOS, 2003).

No entanto, este método não é adequado a matéria prima com alto teor de ácidos graxos livres, para as quais o catalisador é consumido para formar a substância saponificada, reduzindo desta maneira o conversão em ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos (BLOCH *et al.*, 2008).

### **2.3.2. Reação de esterificação**

A esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois é uma reação em fase líquida muito importante na indústria devido à sua aplicação na produção de ésteres (LOTERO *et al.*, 2005). A esterificação catalisada por ácido é de grande interesse para a produção de biocombustíveis, fazendo longas cadeias de ácidos graxos reagirem para a formação de ésteres (RODRIGUES *et al.*, 2006; LOTERO *et al.*, 2005).

As reações de esterificação são geralmente catalisadas utilizando ácidos, tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácidos orgânicos. Catalisadores homogêneos, embora eficazes, acarretam problemas de contaminação, uma vez que são tóxicos, corrosivos e produzem subprodutos que são de difícil separação do meio reacional, o que resulta em custos de produção adicionais (LOTERO *et al.*, 2005; SERIO *et al.*, 2008; MELERO *et al.*, 2009).

### **2.3.3. Reação simultânea de transesterificação e esterificação**

Com a procura de matéria prima de baixo custo, o uso de óleos com grande quantidade de ácidos graxos livres vem crescendo. Uma alternativa para maximizar a conversão em ésteres é a utilização de catalisadores que realizam simultaneamente a esterificação e a transesterificação, ou realizar em duas etapas (ENWEREMADU e MBARAWA, 2009).

A utilização de um catalisador ácido na primeira etapa elimina o problema causado por um catalisador básico em reação com um óleo com alta acidez, mas aumenta consideravelmente o custo de produção (BORGES e DÍAZ 2012).



Para a eliminação dos problemas causados pelo uso de catalisadores homogêneos tem-se estudado catalisadores heterogêneos ácidos que possam simultaneamente realizar esterificação dos ácidos graxos livres e transesterificação dos triacilglicerídeos de óleos (LOTERO *et al.*, 2005; SERIO *et al.*, 2008; TESSER *et al.*, 2010; HELWANI *et al.*, 2009).

## **2.4. Catálise Heterogênea na produção de biodiesel**

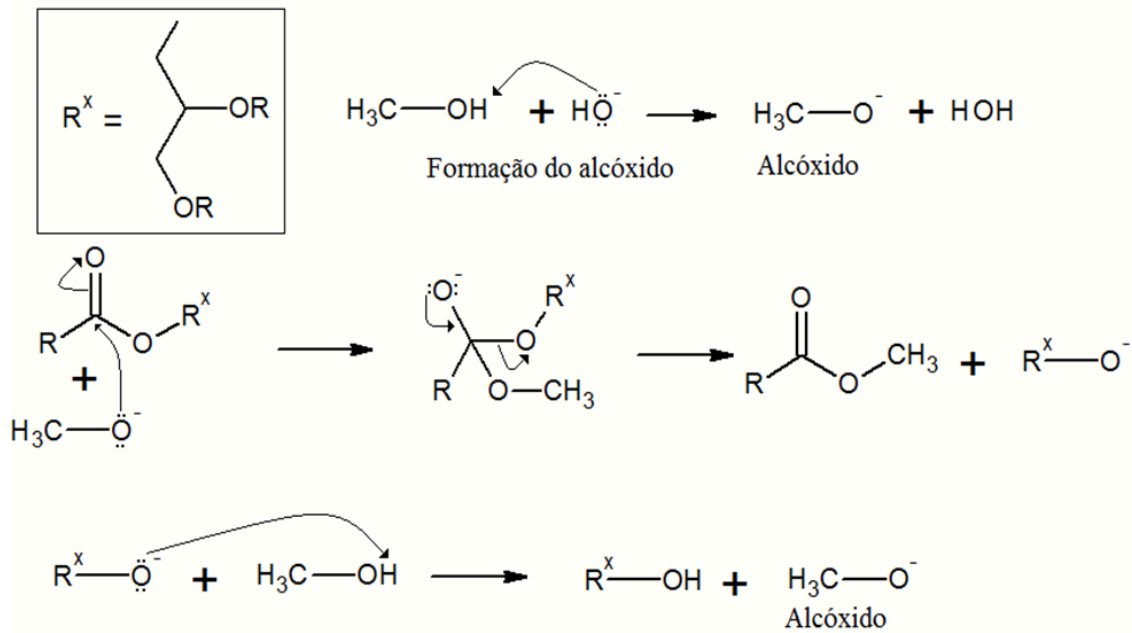
### **2.4.1. Catálise heterogênea básica**

O uso de catalisadores sólidos com intuito de aprimoramento do processo de produção de biodiesel é considerado como alternativa mais promissora e por isso, é a mais amplamente estudada (HELWANI *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2010).

A presença de um catalisador (ácido ou base forte) acelera a conversão do álcool de um éster por outro. Trata-se de uma reação reversível, em que a agitação dos reagentes é essencial (LIU, 2006). Os catalisadores heterogêneos quando comparados a catalisadores homogêneos são mais facilmente separados ao término das reações, o que proporciona a obtenção de produtos de elevado grau de pureza. Adicionalmente, existe a possibilidade de regeneração e reuso destes sólidos para catálise de novas reações, o que representa importante impacto nos custos de produção (LAM *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2010).

Segundo Fukuda *et al.*, (2001) a velocidade de reação catalisada com base é 4.000 vezes mais rápida quando comparado com catalisador ácido.

O mecanismo de transesterificação via catálise básica está descrito na Figura 4 (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

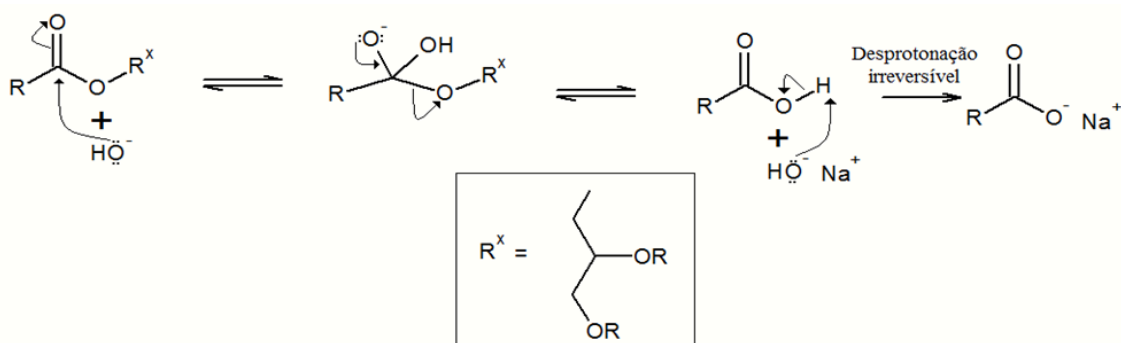


**Figura 4:** Mecanismos da reação de transesterificação por catálise alcalina.

Os álcoois mais utilizados são o metanol e etanol. O metanol é utilizado principalmente pelo seu baixo custo, suas propriedades físico-químicas (menor cadeia carbônica) e grande disponibilidade na Europa, Japão e USA. Como no Brasil existe grande disponibilidade de etanol, este pode ser o principal substrato para o biodiesel brasileiro (MELO, 2012).

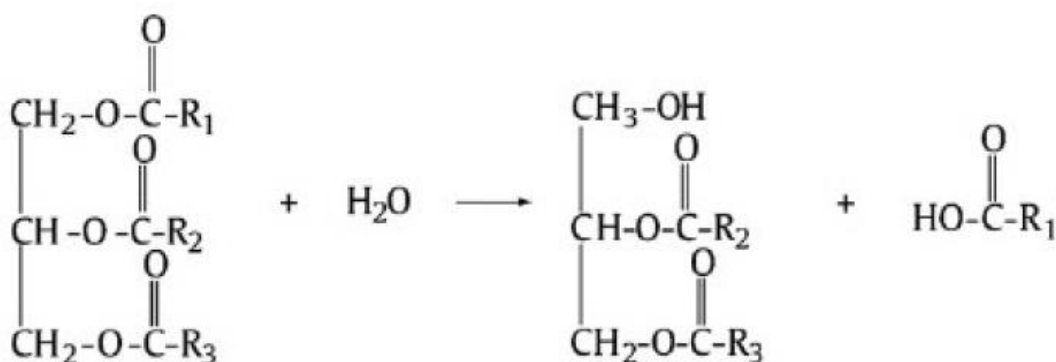
O biodiesel é considerado de alta qualidade quando o óleo contém uma baixa concentração de ácidos graxos livres, sem gomas e impurezas. Dessa forma é essencial que a umidade seja mínima e que os teores de acidez estejam variando entre 0,5% e 2,0% em massa (WANG, 2006). No caso de óleos com uma média de ácidos graxos livres maior que 6% em massa, definitivamente não é adequado a ser utilizado em catálise básica (LOTTERO, 2005), pois normalmente os catalisadores reagem com os ácidos graxos livres formando sabão. (KULKARNI, 2006).

A Figura 5 mostra uma reação típica entre um ácido graxo livre e catalisador básico. Esta reação é altamente indesejável, pois irá desativar o catalisador de uma reação de transesterificação. Além disso, o sabão em excesso pode drasticamente reduzir o rendimento e inibir o processo de purificação subsequente de biodiesel (MARCHETTI, 2007; SCHUCHARDT *et al.*, 1998).



**Figura 5:** Mecanismos de saponificação de triacilglicerídeos.

O alto teor de água no óleo também afeta o rendimento de ésteres metílicos/etílicos. Quando a água está presente, particularmente em altas temperaturas, pode hidrolisar triglicérides e os diglicérides e formar ácidos graxos livres. A Figura 6 mostra a reação de hidrólise.



**Figura 6:** Hidrólise de triacilglicerídeos e de diacilglicerídeos e a consequente formação de ácidos graxos livres.

Assim, quando a água está presente na reação poderá haver reações em cadeia, ou seja, a presença de água causa hidrólise dos triacilglicerídeos, que causa a produção de ácidos graxos livre e, por fim, podem reagir com o catalisador básico produzindo sabão. Os sabões tendem a se solidificar a temperatura ambiente tornando difícil a recuperação da reação (MARCHETTI, 2007).

#### 2.4.2. *Catálise heterogênea ácida*

As principais vantagens relacionadas ao uso de catalisadores sólidos ácidos para produção de biodiesel é o fato de serem insensíveis ao alto teor de ácidos graxos

livres presentes no óleo, como é o caso da Macaúba, e a possibilidade de promover reações de esterificação e de transesterificação simultaneamente (KULKARNI e DALAI, 2006). Além disso, facilidade de separação do catalisador ao término da reação possibilita a simplificação ou eliminação de etapas de purificação dos produtos finais (JITPUTTI *et al.*, 2006), resultando em um menor nível de contaminação do produto, menor corrosividade e possibilidade de regeneração e reuso do catalisador (SUAREZ *et al.*, 2007).

Catalisadores heterogêneos ácidos foram estudados para produção de biodiesel tanto por esterificação quanto por transesterificação, tais como  $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$ , Fe-Zn com complexo de cianeto, sacarídeos sulfonados, resinas Nafion 1, ácidos organosulfonatos funcionalizados em sílica mesoporosa e ácido sólido baseado em carbono (PETCHMALA *et al.*, 2010; SHU *et al.*, 2010; LOTERO *et al.*, 2005; FURUTA *et al.*, 2004; NI e MEUNIER, 2007). Embora catalisadores ácidos heterogêneos venham sendo aplicados com sucesso na esterificação de ácidos carboxílicos, em estudo realizado por Lotero *et al.* (2005), foi observado que este catalisador apresenta baixa atividade quando testado na transesterificação de óleos.

A remoção, manuseio e descarte de resíduos corrosivos tem motivado um grande número de estudos sobre o desenvolvimento e aplicação de sistemas com catálise heterogênea. Os catalisadores sólidos mais utilizados para a reação de esterificação são os de troca iônica, tais como a Amberlyst 15 (YADAV e THATHAGAR, 2002; HELWANI *et al.*, 2009).

### **2.5. Amberlyst 15 como Catalisador Ácido Heterogêneo**

Atualmente, existem vários tipos de resinas sintetizadas, como, por exemplo, as resinas Amberlyst (resinas de poliestireno-ácido sulfônico), desenvolvidas pela Rohm & Haas Co. Hoje elas são distribuídas pela DOW Química, que aplica uma outra técnica de polimerização formando uma resina trocadora de íons reticulada com um estrutura macroporosa. A introdução destas resinas macrorreticuladas ampliou o campo de aplicação de resinas (JEFFERY *et al.*, 1992), sendo apropriada também como catalisador heterogêneo.

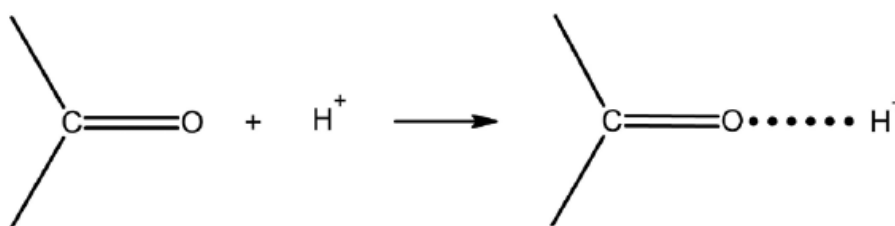
Essas resinas são normalmente preparadas em duas etapas. A primeira etapa consiste na síntese do copolímero de estireno/divinilbenzeno por meio de polimerização em suspensão. A estrutura porosa dos copolímeros é produzida com adição de diluentes

inertes à mistura monomérica, que ao serem removidos, após o término da polimerização, liberam os poros. As características morfológicas dessas resinas dependem do tipo e quantidade dos diluentes, bem como do grau de ligações cruzadas. A ativação é produzida em uma segunda etapa, por sulfonação do copolímero. A atividade do catalisador polimérico é influenciada pelas características da resina e pelo teor de grupos sulfônicos incorporados em sua estrutura (COUTINHO *et al.*, 2003).

As resinas trocadoras de cátions, principalmente as macroporosas, são catalisadores versáteis e podem ser utilizadas em substituição ao seu análogo homogêneo em diversas reações orgânicas. Geralmente a pureza do produto e o rendimento são maiores com essas resinas, além da possibilidade de serem utilizadas tanto em meio aquoso como em meio orgânico (CHAVAN *et al.*, 2002).

Resinas como a Amberlyst 15 são substâncias sólidas sintetizadas, obtidas pela copolimerização do estireno com pequena proporção de divinilbenzeno, seguida pela sulfonação. Possui alta massa molar e são chamadas de polímeros. As resinas tem grande capacidade de troca iônica, são praticamente insolúveis em água e em solventes orgânicos. Esta é a fórmula de uma resina catiônica típica, que se mantém rígida graças as ligações cruzadas entre uma cadeia do polímero e suas vizinhas (JEFFERY *et al.*, 1992).

Chavan *et al.* (2002) e Modrogan *et al.* (2009) reportaram que a resina Amberlyst-15 atua como catalisador ácido de Brønsted-Lowry. Os catalisadores ácidos de Brønsted-Lowry, homogêneos ou heterogêneos, são capazes de protonar o grupamento carbonila dos materiais graxos, levando à formação de carbocátions, conforme demonstrado na Figura 7 (CORDEIRO *et al.*, 2011).

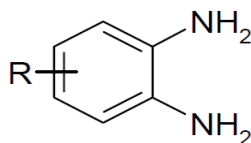


**Figura 7:** Protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted-Lowry.

**Fonte:** CORDEIRO *et al.* (2011)

Essa resina foi desenvolvida particularmente como catalisador heterogêneo para reações orgânicas (SAMPAIO, 2008).

Este material tem algumas vantagens, como a elevada seletividade e atividade catalítica, alta resistência a choques térmicos e mecânicos, elevada estabilidade, adequado para meios aquosos e não aquosos e resistente após várias utilizações. Na Figura 8 é apresentado a formula molecular da Amberlyst 15.



**Figura 8:** Formula molecular da Amberlyst 15.

**Fonte:** COUTINHO *et al.* (2003).

Coutinho *et al.* (2003) e Lopez *et al.* (2005) estudaram a capacidade de troca iônica da Amberlyst 15 e verificaram que ela possui grande capacidade, quando comparado a outras como Lewatit SPC 112, SPA e Nafion NR50.

Boz *et al.* (2015) verificaram que é possível modificar a área específica e a porosidade da Amberlyst 15 com tratamento em diferentes tempos na temperatura de 220 °C, mas como consequência do aumento da sua área específica e porosidade foi observado a diminuição da capacidade catalítica.

## 2.6. Qualidade do Biodiesel e Especificações Técnicas

A pureza e a qualidade do biodiesel pode ser significativamente influenciadas por inúmeros fatores, tais como a qualidade da matéria prima, a composição de ácidos graxos dos óleos vegetais, o tipo de gorduras animais e óleos utilizados, o processo de produção e refino empregados e os parâmetros pós-produção (ATADASHI *et al.*, 2010).

A seguir, na Tabela 5, encontram-se as principais especificações do biodiesel com seus respectivos limites estabelecidos pela ANP.

**Tabela 5:** Principais especificações do biodiesel, com os limites permitidos.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850-900
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0
Teor de éster	% massa	96,5, min.
Índice de acidez	mg KOH/g	0,5, máx.
Glicerol livre	% massa	0,02, máx.

**Fonte:** ANP (2015).

A adoção de padrões específicos de qualidade do biodiesel é importante para garantir que o produto produzido seja adequado ao uso e não cause danos ao motor. No Brasil, a determinação das características do biodiesel é feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da “American Society for Testing and Materials (ASTM)”, e da “International Organization for Standardization (ISO)” (ANP, 2015). As principais propriedades físico-químicas do biodiesel e as suas características (PARENTE, 2003; SRIVASTAVA, 1999) estão apresentadas a seguir.

### 2.6.1. Índice de acidez

O índice de acidez é uma característica relacionada com a natureza, qualidade, grau de pureza do óleo e com as condições de processamento e conservação do material, sendo medida pela presença de ácidos graxos livres, agravado com a presença de água causando a corrosão do motor (VÖLZ *et al.*, 2000; ISLAM *et al.*, 2004).

### 2.6.2. Teor de umidade

A porcentagem de água e sedimentos avalia a medida do teor de água presente no combustível. Os elevados valores percentuais (superior às especificações) deste componente no combustível podem acelerar os processos de deterioração, prejudicar as reações de combustão, facilitar o crescimento microbiano e formação de sabão (ROLIM, 1981).

### 2.6.3. *Viscosidade cinemática*

É a medida da resistência interna ao escoamento de um fluido. Constitui uma importante propriedade no fluxo do óleo por meio de óleodutos, bicos injetores e orifícios, garante o funcionamento adequado dos sistemas de injeção (TWIDELL e WEIR, 1986).

## 2.7. Purificação dos Ésteres Etílicos

Após a reação de transesterificação, a mistura reacional final é constituída por duas fases, separáveis por decantação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada do excesso de álcool, de água e impurezas. A fase menos densa é constituída por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnada do excesso de álcool, água e impurezas (CARVALHO, 2007). Ao final da transesterificação é necessário que sejam feitos processos de purificação do biodiesel, que consistem na remoção dos excessos de glicerol, álcool e demais elementos (água, sedimentos e odores) e também na neutralização dos catalisadores utilizados (DIB, 2010).

Um dos pontos críticos no processo de produção de biodiesel é a etapa de separação do glicerol, principalmente, quando utilizada a rota etílica, já que os ésteres etílicos apresentam maior afinidade ao glicerol, dificultando a separação. Devido à baixa solubilidade do glicerol nos ésteres metílicos, a separação, neste caso, geralmente ocorre com rapidez e pode ser obtida em decantadores. O excesso de álcool atua como solubilizador e pode retardar a separação. Contudo, em razão da reversibilidade da reação de transesterificação, alguns autores não recomendam a remoção do álcool antes da separação do glicerol (KNOTHE *et al.*, 2006; VAN GERPEN, 2005).

A etapa de separação do glicerol é muito importante para se obter o biodiesel. O método mais utilizado é o qual utiliza água para remover os produtos não desejáveis da reação de transesterificação. Geralmente, após a separação do glicerol dos ésteres, o biodiesel é submetido a lavagens com água. A etapa posterior de lavagem aquosa tem como objetivo a remoção de qualquer quantidade residual de catalisador, sais, álcool ou glicerol livre do produto final. A neutralização antes da lavagem aquosa reduz a quantidade de água necessária para o processo e minimiza a tendência a formação de emulsões, quando a água de lavagem é adicionada ao biodiesel. Entretanto, o uso



abundante de água nessa etapa apresenta várias desvantagens no processo, como maior custo e tempo de produção e geração de grandes quantidades de efluentes (BERRIOS e SKELTON, 2008; NGAMLERDPOKINA *et al.*, 2007).

Um parâmetro importante no controle de qualidade do biodiesel é a quantidade de glicerina livre, que tem um limite máximo permitido de 0,02%. A glicerina livre é associada com depósitos no fundo dos tanques de combustível, atraindo outros contaminantes, como a água, aumentando assim a corrosão do motor e diminuindo a sua vida útil. Além disso, a queima da glicerina a partir de 180 °C junto com o biodiesel pode causar a emissão de acroleína, uma substância altamente tóxica para o ambiente (CETINKAYA e KARAOSMANOGLU, 2004; FERRARI *et al.*, 2005; MONTEIRO *et al.*, 2008).

Faccini *et al.* (2011) realizaram um estudo do uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja. O biodiesel foi obtido por meio da transesterificação do óleo de soja com metanol na presença de KOH. A purificação do biodiesel consistiu na decantação da glicerina. Logo após, o biodiesel foi aquecido para evaporação do metanol residual e, então, passou por dois diferentes métodos de purificação: via úmida (lavagem com água) e via seca (adsorção em sólidos). Na via úmida foi realizada uma lavagem ácida ( $H_3PO_4$ ) seguida de lavagem tripla com água destilada (5%, 10% e 10% m/m). Na via seca, a purificação foi em batelada, com o uso de adsorventes (nas concentrações de 1 e 2 % m/m) no biodiesel previamente aquecido a 75°C sob agitação e também em leito fixo (coluna de vidro). Os adsorventes utilizados foram Magnesol, sílica, Amberlite BD10 DR e Purolite PD 20. Como melhores resultados, por via seca, a aplicação de 1% de Magnesol, 2% de sílica e a utilização de 1% de Magnesol® em leito fixo se mostraram eficientes para eliminação de impurezas, gerando um biodiesel especificado segundo as normas brasileiras.

Berrios e Skelton (2008) estudaram a eficiência de remoção de impurezas no biodiesel de óleo de fritura por meio dos métodos de adsorção (silicato de magnésio e bentonita), extração líquido-líquido (água destilada, água da torneira, glicerol), e troca iônica (resina catiônica). Os resultados mostraram que todos os métodos de purificação podem remover sabão, metanol e glicerol, enquanto nenhum tem efeito sobre a densidade e viscosidade. A extração líquido-líquido com glicerol a 15% em massa provou ser a mais adequada.

Aguiar (2013) estudou a purificação de biodiesel por adsorção com carvão ativado de ossos bovinos modificado com ácido nítrico. O adsorvente modificado quimicamente com ácido nítrico apresentou pH ácido, enquanto o adsorvente sem modificação apresentou pH básico e o aumento de área específica com a modificação foi de 125,31% maior. O biodiesel purificado com o adsorvente modificado apresentou valores de glicerol livre abaixo dos especificados pela ANP, de 0,02 %, reduzindo de 0,041% para 0,0013% o teor de glicerol presente no biodiesel, resultando numa redução de 96,83%.

## **2.8 Revisões da Revisão Bibliográfica**

Como conclusão da revisão apresentada acima, pode-se afirmar que o uso de biocombustíveis não é somente uma alternativa econômica e segura, mas proporciona também, benefícios ambientais e sociais.

O óleo da polpa de Macaúba apresenta características de produção e composição que o destacam como uma matéria prima para a produção de biodiesel. O óleo da polpa de Macaúba é extraído do fruto da palmeira, que, de forma perene, apresenta alta produtividade em relação aos materiais graxos mais utilizados atualmente para a produção do biodiesel.

O biodiesel pode ser produzido de várias formas, sendo a transesterificação alcalina a mais comum. O óleo da polpa de macaúba, por apresentar alto índice de acidez, impede a utilização desse método catalítico. A catálise heterogênea ácida, quando utilizada para produção do biodiesel, não é sensível ao excesso de ácidos graxos livres presentes no óleo.

A reação de produção do biodiesel acarreta na produção, também, de subprodutos, como o glicerol. Existe a necessidade de purificação desse biodiesel, que, além dos subprodutos, esta contaminado com excesso de álcool e água.

Para a purificação do biodiesel é utilizado a lavagem úmida, mas, por ser um processo com grande consumo de água. É necessário a busca por métodos que visam minimizar a quantidade de água utilizada. A adsorção pode solucionar os problemas de excesso de água utilizada no processo, mas podendo ser utilizado como metodologia complementar à lavagem úmida.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

Nos experimentos para a obtenção do biodiesel foi utilizado o óleo da polpa de Macaúba pertencente à família Arecaceae, a espécie *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ec Mart. O óleo foi obtido da Associação dos Pequenos Produtores de Riacho Dantas de Monte Claros – MG.

O etanol anidro foi fornecido pela Usina Santa Terezinha (Tapejara, Paraná).

O catalisador Amberlyst 15 WET foi adquirido na DOW Química. O carvão ativado granulado utilizado na purificação foi cedido pela Alpha Carbo.

#### 3.1. Caracterização do Óleo e Ésteres de Macaúba

As características físico-químicas do óleo da polpa de Macaúba e do biodiesel foram determinadas conforme a metodologia descrita abaixo.

##### 3.1.1. *Análise da composição dos ácidos graxos (AG)*

A análise da composição de AG foi realizada com o auxílio de um cromatógrafo da marca Thermo, modelo Trace GC Ultra, com detector de ionização em chama (DIC), contendo uma coluna capilar específica para separação de ésteres (BP – X70 –SGE) de 30 m x 0,25 mm.

Realizou-se a técnica de derivatização de Hartmann e Lago (1973). Segundo esses autores, os componentes do óleo precisam ser convertidos em componentes de maior volatilidade, como por exemplo, em éteres etílicos.

Para a transesterificação de lipídios pesou-se 100mg de óleo em tubo de ensaio e adicionou-se 3,0 mL de n-hexano, agitou-se até a solubilização total da matéria graxa. Em seguida adicionou-se 4 mL de solução 0,5M de NaOH, deixou-se em banho-maria a 70 °C por 5 minutos. Esfriou-se. Adicionou-se 5 mL de solução esterificante, agitou-se, aqueceu-se em banho-maria a 70 °C por 5 minutos. Adicionou-se 4 mL de solução saturada de NaCl. E por fim adicionou-se 3 mL de n-hexano e agitou-se por 30 segundos. Após a completa separação das fases, 1 mL do sobrenadante da reação ou o biodiesel produzido foi direcionado a um balão graduado de 10 mL e completado com

iso-octano. Um mL da amostra foi dissolvido em iso-octano e 0,4 mL de padrão interno foram adicionados em um *vial*. Logo as amostras foram analisadas por cromatografia em fase gasosa.

### 3.1.2. *Comportamento reológico*

Para o estudo do comportamento reológico do óleo foi utilizado um reômetro digital da marca Brookfield modelo DV-III. As análises foram feitas na temperatura de 40 °C. O “spindle” para análise do óleo foi o SC 4-27, com velocidade rotacional entre 10 e 220 rpm.

### 3.1.3. *Massa específica*

A determinação da massa específica foi realizada no departamento de física da Universidade Estadual de Maringá - UEM. Foi utilizado um densímetro, marca Anton Paar, modelo DMA 5000, conforme mostra a Figura 10. A massa específica do óleo da polpa foi determinada na temperatura de 20 °C



**Figura 9:** Densímetro modelo DMA 5000 Anton Paar.

### 3.1.4. *Determinação do índice acidez*

A determinação do índice de acidez foi realizada conforme o método da AOAC 948-28. O método é aplicado a óleos vegetais brutos e refinados e a gordura animal. Para essa análise, pesou-se 2 g da amostra em um frasco erlenmeyer 25 mL de solução neutra de éter-álcool (2:1) e de duas gotas do indicador fenolftaleína. A solução foi

titulada com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L até o aparecimento da coloração rósea. Utilizou-se a Equação 1 para o cálculo do índice de acidez, em mgKOH/g óleo.

$$\text{Índice de acidez em mgKOH/g óleo} = \frac{v \cdot f \cdot 5,61}{P} \quad (1)$$

sendo que:

v = volume, em mL, de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação;

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio;

P = massa da amostra, em gramas.

### 3.1.5. Índice de saponificação

O índice de saponificação, de acordo com a norma AOCS Cd 3-52, é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (em mg) necessária para saponificar totalmente 1g de óleo ou de gordura. O valor obtido indica indiretamente a quantidade em massa de AG, obtidos após a saponificação, pois é inversamente proporcional a massa molar médio dos AG dos glicerídeos presentes.

Num erlenmeyer de 250 mL pesou-se 2g de óleo. Com auxílio de uma bureta, adicionou-se 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5M. Colocando o erlenmeyer em condensador de refluxo. Ferveu-se em banho-maria durante 30 minutos (para ocorrer a saponificação). Adicionou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína e titulou-se o excesso de potássio com ácido clorídrico 0,5M até que a coloração rósea desapareça. Foi realizado a titulação do branco nas mesmas condições. A diferença entre o volume de ácido clorídrico gastos nas duas titulações é equivalente à quantidade de hidróxido de potássio gasto na saponificação. A Equação 2 expressa o índice de saponificação em mgKOH/g óleo.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{28,06 \cdot f \cdot (B - A)}{P} \quad (2)$$

A = volume gasto na titulação da amostra (mL)

B = volume gasto na titulação do branco (mL)

f = fator da solução de HCl 0,5 M

P = quantidade em g da amostra

### 3.1.6. *Determinação da massa molar*

A massa molar média (MMM) do óleo vegetal foi calculada de acordo com Ehimen *et al.* (2010) e Georgogianni *et al.* (2007). Foi utilizado as porcentagens de AG obtidos por cromatografia gasosa. Os valores da MMM foram obtidos por meio das Equações 3 e 4

$$MMTG = 3.MMM + 41 \quad (3)$$

$$MMM = Miag - MH.(Zi) \quad (4)$$

Sendo que:

MMM = massa molar média dos ânions carboxilatos de cadeia longa;

Miag = massa molar do ácido graxo i;

MH = massa molar de um hidrogênio;

Zi = porcentagem de ácido graxo;

MMTG = massa molar do óleo.

### 3.1.7. *Teor de umidade*

O teor de umidade foi determinado por meio do método Karl Fischer. Para isto, utilizou-se equipamento Karl Fischer, da marca Analyser, modelo Umidade controle KF-1000, pelo método ASTM D – 4377.

### 3.1.8. *Purificação do óleo bruto da polpa da macaúba*

Para utilizar o óleo bruto da polpa da Macaúba na reação de esterificação/transesterificação foi realizado uma filtração em um funil de buchner equipado em um kitassato, sob vácuo. Foi utilizado papel filtro qualitativo, gramatura de 80 g/m<sup>2</sup> e diâmetro de 12,5 cm.

### 3.1.9. *Método titulométrico para análise do teor de glicerol livre*

O procedimento experimental consiste em pesar aproximadamente 3 g de amostra num funil de separação. Adicionar 20 mL de água destilada e 0,5 mL de H2SO4 (1:4). Agitar a mistura e deixar em repouso até formação de duas fases. A fase

mais densa (mais clara) deve ser retirada e colocada num erlenmeyer de 250 mL. Adicionar 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L. Deixar 10 minutos em repouso. Adicionar 4 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio. Agitar a amostra para homogeneização. Titular com arsenito de sódio 0,1 mol/L até que a coloração se tornasse um pouco mais clara. Adicionar gotas de solução de amido. Prosseguir com a titulação até o ponto de viragem, ou seja, quando a solução se tornar incolor. Realizar todo o procedimento acima, também, para uma amostra em branco. O percentual mássico de glicerol pode ser calculado de acordo com a Equação 5.

$$\%_{\text{glicerol}} = \frac{0,059077 C (V_b - V_a)}{m} 100 \quad (5)$$

Sendo que:

C= a concentração exata da solução de arsenito de sódio (g.mL<sup>-1</sup>);

V<sub>b</sub> = o volume gasto na titulação da amostra em branco (mL);

V<sub>a</sub> = o volume gasto na titulação da amostra de biodiesel (mL);

m= a massa total da amostra de biodiesel (g).

## 3.2. Caracterização do Catalisador Heterogêneo e do Adsorvente

### 3.2.1. Granulometria do catalisador

Para a análise granulométrica do catalisador foram utilizadas peneiras com Tyler 14, 20, 28 e o fundo, com sistema de vibração de peneiras. A medida da abertura de cada peneira está indicada na Tabela 6.

**Tabela 6:** Abertura das peneiras utilizadas para o catalisador em milímetros.

Sistema Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (mm)
14	1,168
20	0,833
28	0,589
Fundo	-

Foram utilizadas aproximadamente 300 g de catalisador e um tempo de peneiramento de 20 minutos. Os ensaios foram realizados até se obter uma massa constante de catalisador em cada peneira.

### 3.2.2. *Granulometria do adsorvente*

Para a análise granulométrica do adsorvente foram utilizadas peneiras com Tyler 8, 9, 10, 12, 16 e o fundo, com sistema de vibração de peneiras. A medida da abertura de cada peneira está indicada na Tabela 7.

**Tabela 7:** Abertura das peneiras utilizadas para o adsorvente em milímetros.

Sistema Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (mm)
8	2,36
9	2
10	1,7
12	1,4
16	1
Fundo	-

Foram utilizadas aproximadamente 200 g de adsorvente e um tempo de peneiramento de 20 minutos. Os ensaios foram realizados até se obter uma massa constante de adsorvente em cada peneira.

O diâmetro médio de Sauter obtido a partir dos dados experimentais de granulometria do catalisador e do adsorvente foi calculado pela Equação 6.

$$D_{\text{médio\_de\_Sauter}} = \frac{1}{\text{Soma\_de\_}\Delta\varphi / D_{\text{médio}}} \quad (6)$$

### 3.2.3. *Concentração dos sítios ácidos*

Pulsos de amônia foram utilizados para determinação dos sítios ácidos presentes na Amberlyst 15 (0,01g). O catalisador foi submetido ao tratamento com N<sub>2</sub> a 100°C por 2 horas para retirada da umidade e os pulsos foram realizados a 100°C



utilizando  $\text{NH}_3$  a 5%.

#### **3.2.4. Caracterização textural por adsorção/dessorção de nitrogênio**

A caracterização textural da resina Amberlyst 15 e do carvão ativado utilizado na purificação por adsorção foram realizadas em um sistema de sorção de gases Quantachrome, pela adsorção/dessorção de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) a 196 °C, seguindo a técnica básica recomendada pela IUPAC para a caracterização da estrutura porosas (GAUDEN *et al.*, 2006). Deste equipamento foram obtidos dados das isotermas de adsorção, área específica BET, área de macro, meso e microporos e distribuição de tamanho de poros. As isotermas de adsorção foram obtidas ponto a ponto, admitindo-se sucessivos volumes conhecidos de nitrogênio e medindo-se a pressão de equilíbrio em uma dada temperatura fixa. Similarmente, as isotermas de dessorção foram obtidas medindo-se a quantidade de gás removida das amostras conforme se diminuía a pressão relativa (QUANTACHROME, 2002).

#### **3.2.5. Caracterização morfológica**

A morfologia das amostras de Amberlyst 15 e do carvão ativado foram verificadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com micrografias geradas por contraste topográfico por meio de um microscópio eletrônico. Para realização das análises foram utilizadas várias resoluções e voltagens de aceleração (em kV), anotadas nas margens das imagens resultantes. O equipamento utilizado foi o modelo Shimadzu SS-550 SuperScan Scanning Electron Microscope instalado na COMCAP – UEM, com capacidade de reproduzir imagem até 3.000.000 vezes e possui acoplado um sistema EDX (energia Dispersiva de Raio-X).

#### **3.2.6. Espectroscopia no infravermelho**

O espectro FTIR para o catalisador foi obtido com o espectrofotômetro FTIR SPECTRUM PERKIN-ELMER 65 instalado na UTFPR – Toledo. Os espectros de transmissão foram obtidos com resolução  $4\text{cm}^{-1}$ , região espectral  $3500$  a  $650\text{ cm}^{-1}$  e 16 varreduras.

### **3.2.7. Ponto de carga zero**

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos”. O procedimento consistiu em fazer a mistura de 50 mg do carvão ativado em 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) e medir o pH após 24 h de contato. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, o PCZ corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja a superfície comporta-se como um tampão.

### **3.3. Produção de Biodiesel Por Transesterificação/Esterificação Etilica de Óleos Vegetais**

Para a produção de biodiesel a partir do óleo da polpa da Macaúba os experimentos foram realizados em escala laboratorial. Na reação de esterificação/transesterificação foram utilizados etanol anidro 99,8%, Amberlyst 15 como catalisador e óleo da polpa do fruto de Macaúba. Foi utilizada a metodologia de superfície de resposta para que a melhor condição reacional fosse determinada, com os parâmetros reacionais, temperatura, razão molar (álcool:óleo) e massa de catalisador. Os parâmetros definidos tem uma resposta em teor em ésteres na amostra e conversão dos ácidos graxos livres convertidos em ésteres etílicos.

Foi utilizado um reator PARR 4842, sob pressão e agitação constante de 700 rpm. Após o termino da reação, a mistura reacional seguiu a metodologia de purificação, que será descrita a seguir.

### **3.4. Determinação do Tempo de Reação**

A reação foi realizada no reator Parr 4842, nas condições de 120°C, 10% de catalisador (m/m), com uma razão molar etanol/óleo 10:1, o tempo foi a variável acompanhada, retirou-se alíquotas em tempos determinados e seguiu para quantificação por cromatografia.

### **3.5. Planejamento Experimental**

O planejamento fatorial é uma técnica utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). O planejamento permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se, assim, a análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais. O planejamento fatorial é a única maneira de prever interação entre os fatores.

Neste trabalho foram avaliados três fatores, temperatura, razão molar álcool:óleo e massa de catalisador.

Foram estudados três fatores em três níveis cada um, totalizando 17 experimentos, e em cada condição as respostas avaliadas foram o teor e a conversão em ésteres. O experimento seguiu conforme o planejamento da Tabela 8.

**Tabela 8:** Matriz experimental para o planejamento fatorial composto com axiais.

Tabela dos níveis do planejamento DCCR					
Níveis	-1,68	-1	0	1	1,68
Catalisador (%)	1	4,85	10,5	16,15	20
Temperatura (°C)	80	100,24	130	159,76	180
Razão Molar álcool:óleo	4	6,02	9	11,98	14

### 3.6. Teor de Ésteres Etilícos

Para a quantificação do teor de ésteres etílicos produzidos foi utilizada a metodologia da padronização interna, conforme descrita em Visentainer e Franco (2006). Esta metodologia foi escolhida por ser menos sensível a erros de injeções e variações instrumentais, como por exemplo, o fluxo do gás de arraste e a temperatura da coluna. Isto ocorre devido à injeção da amostra e do padrão serem feitas conjuntamente, em que os possíveis erros na injeção ou variações instrumentais ocorrem em ambos, anulando-se mutuamente (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

### 3.7. Conversão dos Ácidos Graxos Livres em Ésteres Etilícos

Determinou-se o percentual de ácidos graxos livres com base ao método Ca 5a-40 (AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY - AOCS, 1998). A conversão foi obtida a partir do cálculo obtido por meio da Equação 7.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{AGL_i - AGL_f}{AGL_i} \cdot 100 \quad (7)$$

sendo  $AGL_i$  = teor de AGL no óleo e  $AGL_f$  = teor de AGL na amostra do meio reacional.

### 3.8. Metodologias de Purificação do Biodiesel

Após a reação de esterificação e transesterificação é necessário realizar a separação do glicerol e álcool. A mistura reacional foi submetida a um evaporador rotativo sob vácuo de 600 mmHg e temperatura em torno de 65 °C, para a recuperação do álcool. Após a evaporação do álcool, a mistura foi colocada em um funil de separação e deixada em repouso para a separação das fases. Após a decantação e separação, a fase inferior, contendo os ésteres etílicos, foi lavada com água a 90 °C, para a retirada de resíduos indesejados. Foram realizadas três lavagens, utilizando 50 g de água em cada uma. Após decantar novamente, a amostra foi levada ao evaporador rotativo a 80 °C, sob vácuo, para eliminar a umidade e, finalmente, poder ser analisada.

### 3.9. Purificação Por Adsorção

Para a produção do biodiesel utilizado na purificação foi realizado em um balão de três bocas, na temperatura de 80 °C, uma razão molar de 9:1 (etanol:óleo) e 10% (m/m) de catalisador. O biodiesel seguiu para lavagem úmida conforme metodologia de purificação descrita anteriormente. Assim, o biodiesel lavado seguiu para a adsorção, utilizando o carvão ativado granulado.

#### 3.9.1. Cinética de adsorção

Para as análises de cinética de adsorção de glicerol, foram utilizados 8 erlenmeyers de 125 mL, nos quais foram adicionados 20 g de biodiesel e 5% em massa do carvão ativado. O adsorvente e o biodiesel de cada erlenmeyer ficaram em contato em variados tempos de adsorção de 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos, a 25 °C. No final do processo, foram separados por filtração comum e o teor de glicerol residual foi determinado.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem de Lagergren (HO, 2004 e LAGERGREN, 1898) foram ajustados aos dados obtidos experimentalmente do glicerol residual.

As equações dos modelos de pseudo-primeira ordem (8) e pseudo-segunda ordem (9) de Lagergren, segundo (HO, 2004) são mostradas a seguir:

$$q = q_e - q_e * \exp(-k_1 * t) \quad (8)$$

$$q = \frac{k_2 * (q_e^2) * t}{1 + (k_2 * q_e * t)} \quad (9)$$

Sendo que:

q- quantidade de glicerol por massa de adsorvente em mg g<sup>-1</sup> em função do tempo.

q<sub>e</sub>- quantidade de glicerol por massa de adsorvente em mg g<sup>-1</sup> no equilíbrio.

k<sub>1</sub>- constante cinética de primeira ordem em min<sup>-1</sup>.

k<sub>2</sub>- constante cinética de segunda ordem em g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

t- tempo de contato entre o adsorvente e a solução em min.

### 3.5.1. *Isoterma de adsorção*

Para as isotermas foram preparadas 10 amostras de 20 g de biodiesel em erlenmeyers de 125 mL, e adicionadas 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 e 0,9 gramas de carvão ativado. Utilizou-se o tempo de adsorção de 120 minutos, determinado na reação de cinética, e temperatura de 25 °C, ao final deste, o adsorvente foi separado por filtração comum. Em seguida, foi determinado o teor de glicerol livre no biodiesel purificado.

Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir (Equação 10) e Freundlich (Equação 11) utilizando o software STATISTIC 8.0.

$$q_e = \frac{q_0 * c}{1 + k_L * c} \quad (10)$$

$$q_e = k_f * c^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

Sendo que:

$q_e$  é quantidade adsorvida por massa de adsorvente;

$k_L$  é constante da isoterma de Langmuir;

$C$  é concentração de adsorvato na fase fluido;

$k_f$  é a constante de isoterma de Freudlich;

$1/n$  é a constante da isoterma de Freudlich relacionada com a capacidade da solução.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. Caracterização do Óleo da Polpa de Macaúba

As características físico-químicas de um óleo vegetal indicam importantes considerações para a escolha dos métodos catalíticos a serem utilizados nos processos reacionais. Na Tabela 10 são apresentadas características do óleo da polpa de Macaúba.

**Tabela 9:** Características físico-químicas do óleo da polpa de Macaúba.

Parâmetros	Resultados	Método
Índice de Acidez (mgKOH/g de óleo)	45,31 ± 0,32	AOAC - 948-28
Índice de Saponificação (mgKOH/g de óleo)	197,77 ± 0,42	AOCS Cd 3-52
Teor de Umidade (%)	0,188 ± 0,005	ASTM D - 4377
Viscosidade cinemática 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	33,01 ± 0,001	Reômetro Brookfield
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,914 ± 0,001	Anton Paar DMA 5000
pH	2,80 ± 0,15	Digimed DM - 22

O óleo da polpa da Macaúba depois do pré-tratamento de filtração apresentou índice de acidez de 45,31 mgKOH/g, resultado que ficou conforme Souza *et al.* (2013) (46,15 mgKOH/g de óleo). Por outro lado esse resultado é maior do que o recomendado por Freedman *et al.* (1984) para a utilização de transesterificação alcalina, o que mostra a importância de conhecer a matéria prima para a escolha do método catalítico.

O índice de saponificação foi de 197,77 mgKOH/g de óleo, esse resultado ficou de acordo com Souza *et al.* (2013) (178,53 mgKOH/g de óleo) e Silva (2009) (201,13 mgKOH/g de óleo), sendo um indicativo do comprimento da cadeia de ácido graxo.

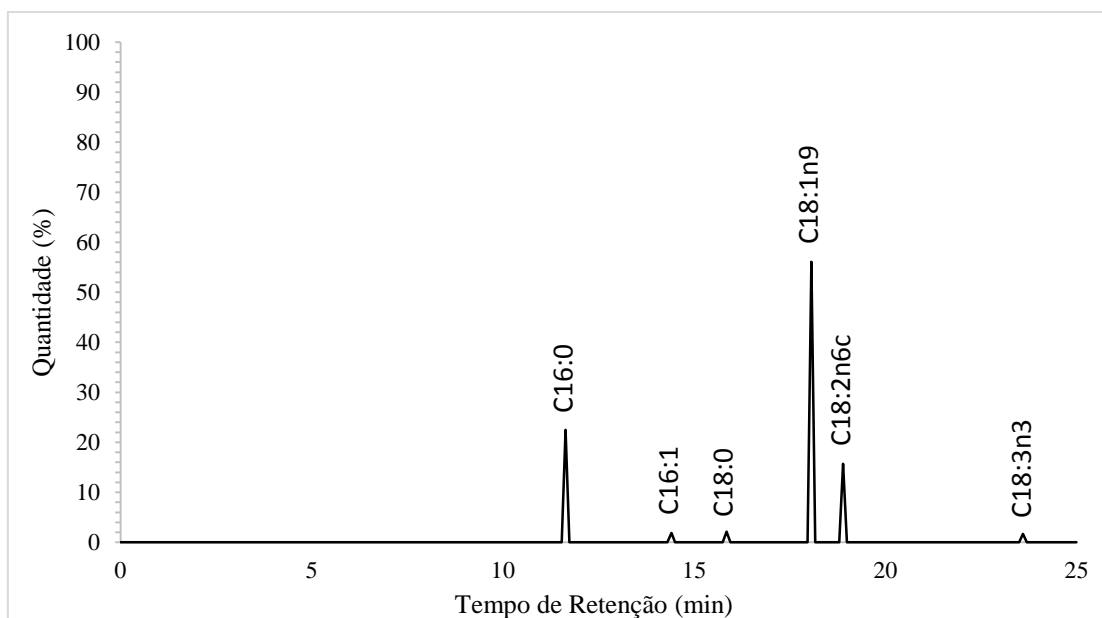
O teor de umidade realizado pelo método de Karl – fisher é um dos principais indicativos da qualidade do óleo para consumo ou combustível segundo Amoedo e Muradian (2002). O resultado para essa análise foi 0,188 % e está abaixo do encontrado

pelos autores Souza *et al.* (2013) (0,339%), o que indica melhor qualidade da matéria prima.

A viscosidade e a densidade estão de acordo com (SOUZA *et al.*, 2013). Essa característica, principalmente a viscosidade, é um indicativo para a difusividade do catalisador dentro do óleo, complementar a rotação do reator.

#### 4.1.1. Composição dos ácidos graxos

A Figura 11 mostra o cromatograma da composição em ácidos graxos do óleo da polpa da Macaúba. Os resultados são dados em porcentagem em função do tempo de retenção do ácido graxo.



**Figura 10:** Composição dos ácidos graxos do óleo da polpa de Macaúba.

Na Tabela 11 esta disposto as porcentagens de ácidos graxos do óleo da polpa do fruto de Macaúba.

Foi observado um alto teor de AG insaturados, sendo o ácido oleico que se apresenta em maior quantidade (56,1%), seguido pelo ácido linoleico (15,7%), palmitoleico (1,9%) e linolênico (1,7%), totalizando em sua composição 75,4% de ácidos graxos insaturados.

O uso de óleos com alto teor de AG saturados tem como desvantagem a facilidade de cristalização (DUART *et al.*, 2010). Para o óleo da polpa de Macaúba foi encontrado em sua composição 24,6% de AG saturados, divididos em ácido palmítico



(22,5%), esteárico (2,1%). Na Tabela 11 estão dispostas as porcentagens de ácidos graxos do óleo da polpa do fruto de Macaúba.

**Tabela 10:** Composição em ácidos graxos da polpa do fruto de Macaúba.

Ácidos graxos	Quantidade (%)
Ácido Palmítico (C16:0)	22,5
Ácido Palmitoleico (C16:1)	1,9
Ácidos Esteárico (C18:0)	2,1
Ácido Oleico (C18:1n-9)	56,1
Ácido Linoleico (C18:2n-6c)	15,7
Ácido Linolênico (C18:3)	1,7

Assim como os resultados encontrados por Amaral *et al.* (2011) e Hiane *et al.* (2005), o óleo da polpa de Macaúba contém em maior teor o ácido oleico seguido pelo palmítico.

Com os resultados obtidos na cromatografia foi possível determinar a massa molar do óleo, sendo que o resultado foi de 790,22 mol/gmol.

## 4.2. Caracterização da Resina Amberlyst 15

### 4.2.1. Distribuição do tamanho de partícula do catalisador

A Tabela 12 apresenta os dados para o cálculo do  $D_{\text{médio}}$  de Sauter (mm) do catalisador.

**Tabela 11:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter da resina catalítica Amberlyst 15.

Mesh (Tyler)	$M_C$ (g)	$D_{\text{peneira}}$ (mm)	$D_{\text{médio}}$ (mm)	$\Delta\phi$	$\phi <$	$\phi >$	$\Delta\phi/D_{\text{médio}}$ (1/mm)	$D_{\text{Sauter}}$ (mm)
14	50,47	1,168	1,409	0,1691	0,8309	0,1691	0,1199	<b>0,7569</b>
20	160,97	0,833	1,000	0,5392	0,2917	0,7083	0,5389	
28	49,29	0,589	0,711	0,1651	0,1266	0,8734	0,2322	
Fundo	37,8	0	0,294	0,1266	0	1	0,4300	

Os resultados mostram uma predominância dos tamanhos de partícula entre 0,833 e 1,168mm. Para o Diâmetro de Sauter foi encontrado um valor de 0,7569mm. Os resultados confirmam as características passadas pela empresa Dow, fornecedora desse lote de catalisador.

#### 4.2.2. Concentração dos sítios ácidos da resina sulfonada Amberlyst 15

A concentração de sítios ácidos da resina sulfonada Amberlyst 15 foi quantificada e os resultados estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 12:** Concentração dos sítios ácidos da resina Amberlyst 15.

	Amberlyst 15	LÓPES <i>et al.</i> (2005)	Fabricante
Concentração de sítios ativos ( $\mu\text{mol/g}$ )	3400	1372	4700

Autores como LÓPES *et al.* (2005) encontraram para outras resinas como NAFTON NR50 resultados próximos a 37  $\mu\text{mol/g}$ . Outros materiais como a SPA que é um catalisador suportado com ácido fosfórico encontrou-se resultados de 986  $\mu\text{mol/g}$ . A Amberlyst 15 obteve resultados de 3400  $\mu\text{mol/g}$ , demonstrando quantidades superiores de sítios ácidos para reações de esterificação e transesterificação.

#### 4.2.3. Caracterização textural por adsorção/dessorção de nitrogênio

A caracterização da resina Amberlyst 15 por meio da técnica de fisiossorção de  $\text{N}_2$ . Na Tabela 14 são apresentadas as propriedades texturais, dados fornecidos pelo fabricante e, também, da literatura.

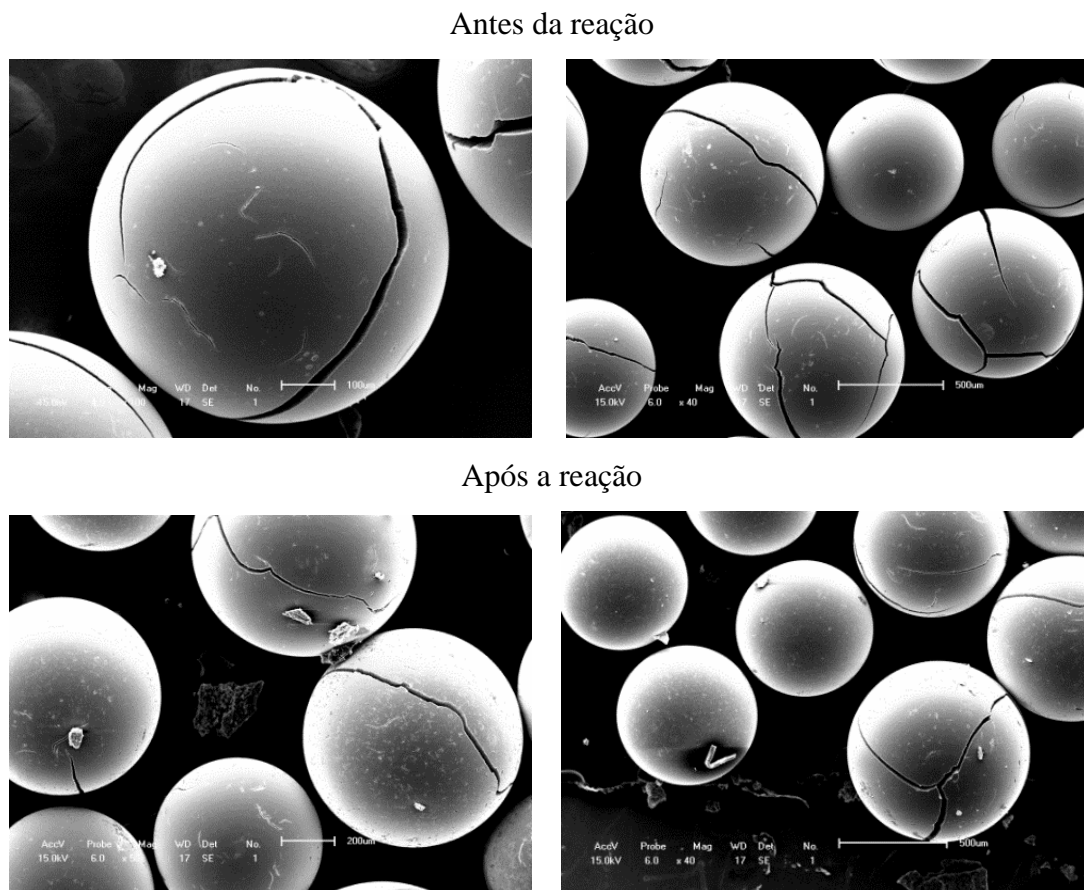
**Tabela 13:** Análise de BET da Amberlyst 15.

	Esta pesquisa	López <i>et al.</i> (2005)	Coutinho <i>et al.</i> (2003)	Fabricante
Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	31,30	37,8	53,4	53
Diâmetro médio dos poros ( $\text{Å}$ )	143,2	-	282	300

Pode-se observar que a resina utilizada nos experimentos obteve resultados menores de área específica e o diâmetro médio dos poros, quando comparados a López *et al.* (2005) e Coutinho *et al.* (2003) e os dados do fabricante. Coutinho *et al.* (2003), para alcançar uma área específica maior realizou um pré tratamento na resina, mas como consequência houve a redução da concentração de sítios ativos da resina, devido a perda de grupos sulfônicos. A área específica baixa e o diâmetro médio dos poros alto podem ser atribuídos aos materiais que sofreram sulfonação, devido as condições drásticas a que foram submetidos.

#### 4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (Figura 12) foi utilizada para observar a característica visual da resina Amberlyst 15 antes e após a reação. O objetivo foi verificar a integridade física da resina após a agitação e reação.

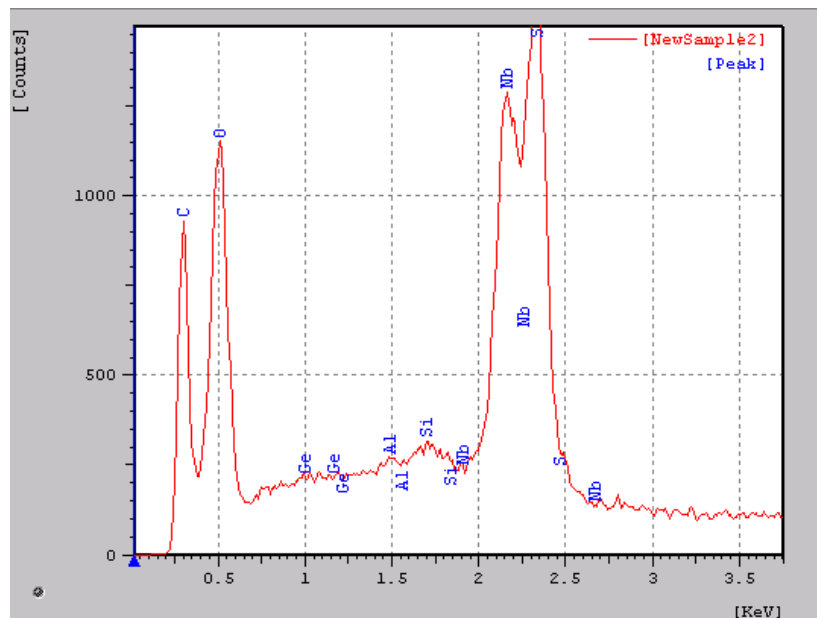


**Figura 11:** Microscopia de varredura da Amberlyst 15.

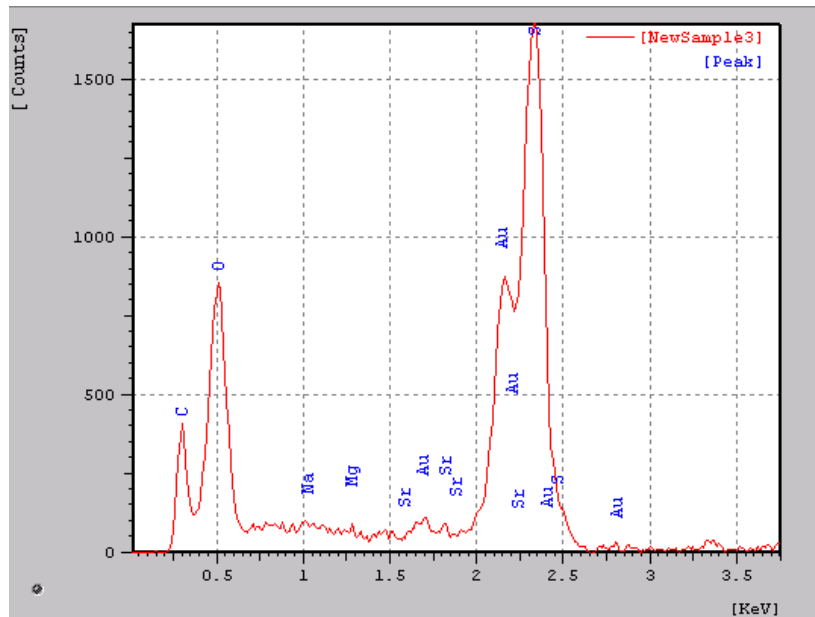
Pode-se observar que a resina Amberlyst 15 são esferas com ranhuras antes da reação. Após a reação existe um aumento das ranhuras que podem ser explicadas pelo atrito provocado pela agitação durante a reação dentro do reator. A MEV realizada na resina após a reação mostra que existem partículas fixadas na parede, partículas que são decorrentes da reação, agitação e degradação da mesma.

#### 4.2.5. Espectroscopia de energia dispersiva

Realizou-se a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) na resina Amberlyst 15 a fim de mostrar a composição química. O EDS realizado para a resina antes da reação é exposto na Figura 13 e o EDS para a resina depois da reação na Figura 14.



**Figura 12:** EDS antes da reação.



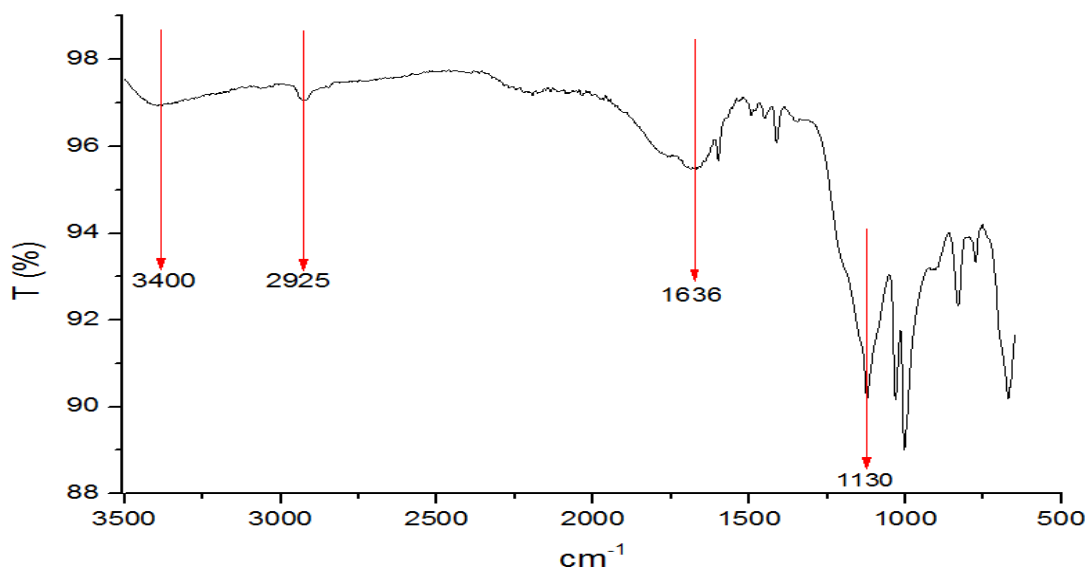
**Figura 13:** EDS após a reação.

Foi observado que a Amberlyst 15 antes da reação possui com maior significância quantidades de carbono, oxigênio e enxofre.

A Amberlyst 15 após a reação apresentou sódio e magnésio em sua composição, além dos mesmos constituintes que foi apresentado antes da reação.

#### 4.2.6. Espectroscopia no infravermelho

A Figura 15 mostra o espectro no infravermelho da resina Amberlyst 15.



**Figura 14:** FTIR realizado na Amberlyst 15.

A banda alargada na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  é atribuída as vibrações de estiramento da ligação O-H dos grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  ligados ao esqueleto de poliestireno, assim como de umidade adsorvida ao material. O pico de pequena intensidade em aproximadamente  $2925\text{ cm}^{-1}$  é referente à vibração de estiramento assimétrico da ligação C-H de unidades  $\text{CH}_2$ . Os picos na faixa de 1400 a 1650 e 670 a 900 são característicos de vibrações do anel benzênico do esqueleto e de vibrações de flexão fora do plano de grupos C-H de anéis benzeno substituídos com estireno, respectivamente. Os picos em  $1130\text{ cm}^{-1}$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$  são devido as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupo  $-\text{SO}_3^-$ , respectivamente (FAN *et al.*, 2014).

Nam *et al.* (1993) reportaram picos em  $3440\text{-}3500\text{cm}^{-1}$  que são decorrentes do estiramento simétrico e assimétrico da água. No FTIR realizado não foi observado esse pico devido a o preparo da amostra, que foi seca, conforme metodologia de produção dos ésteres etílicos.

Foi possível observar bandas em  $1000\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo funcional  $-\text{SO}_3\text{H}$  (ácido sulfônico). A banda larga encontrada em  $1636\text{ cm}^{-1}$  é provavelmente da vibração dos anéis de benzeno encontrada na superfície da resina feita de poliestireno (LOPES e FASCIO, 2014).

### 4.3. Caracterização do Carvão Ativado

#### 4.3.1. Distribuição do tamanho de partícula

A Tabela 15 apresenta a distribuição granulométrica e o  $D_{\text{médio}}$  de Sauter (mm) do adsorvente.

**Tabela 14:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter do carvão ativado.

Tyler (mesh)	M <sub>s</sub> (g)	D <sub>peneira</sub> (mm)	D <sub>médio</sub> (mm)	$\Delta\phi$	$\phi <$	$\phi >$	$\Delta\phi/D_{médio}$ (1/mm)	D <sub>Sauter</sub> (mm)
8	7,51	2,36	2,58	0,0375	0,9625	0,0375	0,0145	<b>1,32</b>
9	24,38	2	2,18	0,1218	0,8407	0,1593	0,0559	
10	61,92	1,7	1,85	0,3094	0,5313	0,4687	0,1672	
12	33,44	1,4	1,55	0,1671	0,3643	0,6357	0,1078	
16	54,51	1	1,2	0,2723	0,0919	0,9081	0,2269	
Fundo	18,4	0	0,5	0,0919	0	1	0,1839	

Os resultados mostram uma predominância dos tamanhos de partícula entre 1,4 e 1,0mm, sendo que para o Diâmetro de Sauter foi encontrado um valor de 1,32mm. Os resultados confirmam o dados passados pela empresa Alpha Carbo, fornecedora desse lote de carvão ativado granulado betuminoso.

#### 4.3.2. Caracterização textural por adsorção/dessorção de nitrogênio do adsorvente

A caracterização textural do adsorvente foi realizada pela técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio, técnica foi utilizado para determinação de parâmetros demonstrados na Tabela 16.

**Tabela 15:** Caracterização textural do carvão ativado utilizado como adsorvente

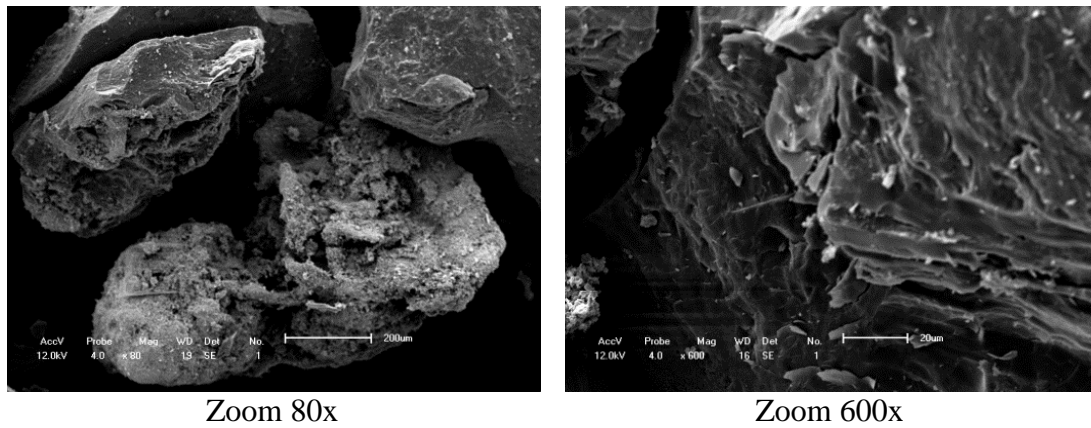
Característica	Valores
Área específica (m <sup>2</sup> /g)	816,6
Volume de Mesoporos (cm <sup>3</sup> /g)	0,06918
Volume de Microporos (cm <sup>3</sup> /g)	0,4078
Diâmetro médio de poros (Å)	11,19
Diâmetro microporos (Å)	8,0
Diâmetro mesoporos (Å)	17,05

O carvão ativado utilizado na adsorção de glicerol apresentou uma área específica de 816,6 m<sup>2</sup>/g. Pasa *et al.* (2012) realizaram a caracterização do carvão ativado disponibilizado pela Alpha Carbo e obtiveram 1021,4 m<sup>2</sup>/g para a área específica, e diâmetro médio de poros de 15,0 Å. Esse resultado é superior ao 11,19 Å encontrado no carvão ativado utilizado nesse estudo. Resultados superiores e com

alguma variação podem ser explicados pela difícil uniformidade na fabricação do mesmo.

#### 4.3.3. Caracterização morfológica do adsorvente

A caracterização morfológica fornece uma análise visual do carvão ativado. Pode-se verificar a integridade do material como também seus poros utilizados para a adsorção. Na Figura 16 pode-se verificar o MEV em magnitudes de zoom em 80 vezes e 600 vezes.

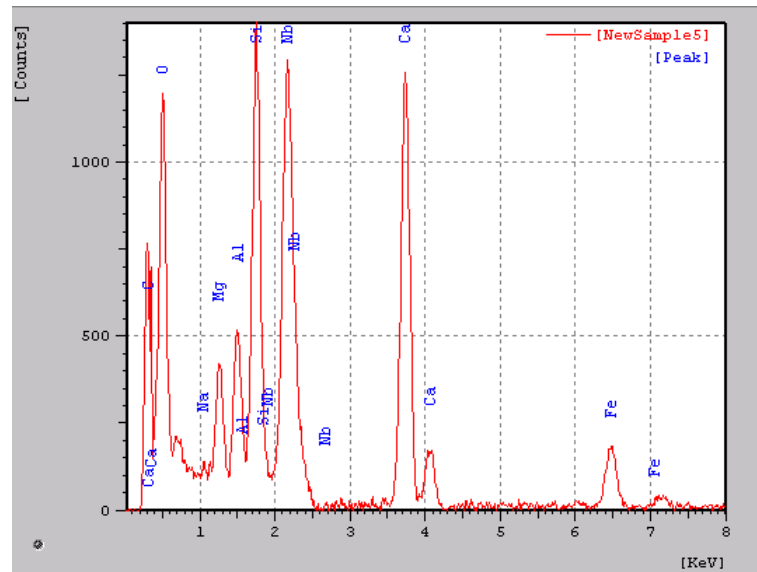


**Figura 15:** Imagem do MEV em 80x e 600x do carvão ativado utilizado como adsorvente.

#### 4.3.4. Espectroscopia de energia dispersiva do adsorvente

Realizou-se o EDS para ter conhecimento da composição química do carvão ativado utilizado como adsorvente. A análise se encontra na Figura 17.





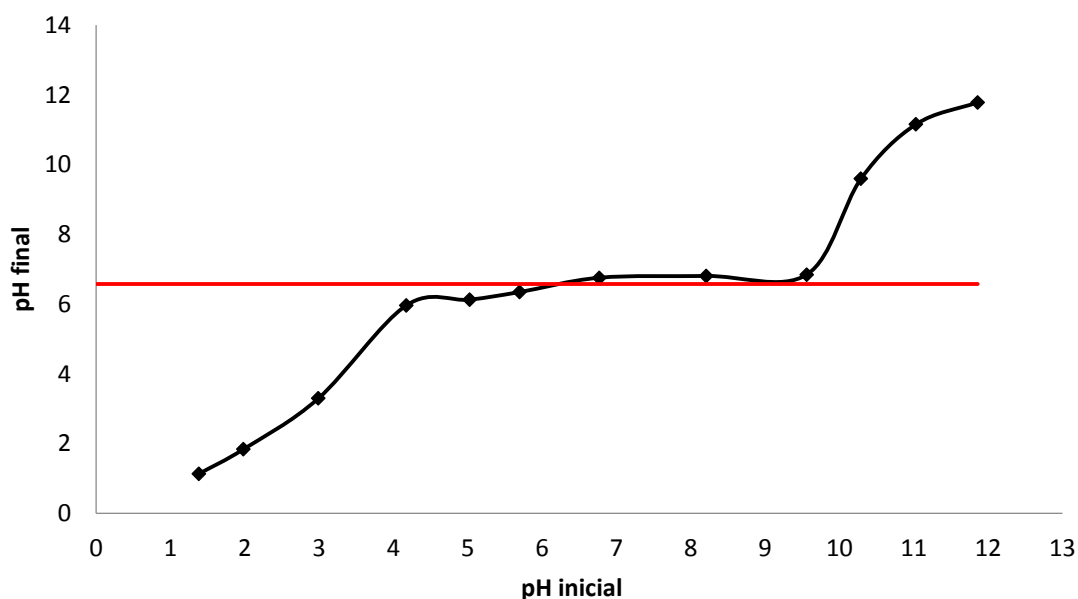
**Figura 16:** Espectroscopia de energia dispersiva do adsorvente.

A espectroscopia de energia dispersiva mostrou que grande parte dos constituintes do carvão ativado são o Cálcio, Oxigênio e Silício.

#### 4.3.5. Ponto de carga zero

Determinando experimentalmente o ponto de carga zero do carvão ativado utilizando na adsorção foi possível obter a Figura 18.

O ponto de carga zero do carvão ativado foi determinado em um intervalo de pH de 6,13 - 6,85. Para os valores de pH da solução <6,13 as cargas da superfície do sólido são positivas. Em valores de pH da solução >8,6 as cargas da superfície do adsorvente se tornam negativas. Na Figura 18 demonstra o comportamento da determinação do ponto de carga zero.



**Figura 17:** Comportamento da determinação do ponto de carga zero.

Pode-se observar na Figura 18 o comportamento do carvão ativado após 24h em contato com a solução em diferentes pH. A linha horizontal no gráfico indica o ponto de carga zero, tornando possível visualizar a tendência dos dados experimentais próximo ao valor encontrado.

A capacidade de adsorção de carvões ativados é influenciada por muitos fatores, entre eles as propriedades físicas (área específica, distribuição do tamanho do poro, entre outros) e a química da superfície. Para a adsorção, em fase aquosa, a química da superfície do CA e o pH da solução são os fatores mais importantes que controlam o processo de adsorção (CITRANINGRUM *et al.*, 2007). A carga da superfície do CA reflete a dissociação dos seus grupos funcionais (protonação e desprotonação). A carga da superfície do CA muda com a variação do pH da solução (KIM *et al.*, 2005).

#### 4.1. Comportamento da Reação Com o Tempo

O tempo de reação foi verificado por meio da fixação de todos os parâmetros de reação e variação apenas do tempo. O teor de ésteres etílicos com a variação do tempo é apresentado na Tabela 17.

**Tabela 167:** Teor de ésteres etílicos com o aumento do tempo.

Tempo (hr)	Teor de ésteres etílicos (%)
0,5	10,4 ± 0,6
1	14,5 ± 1,7
2	16,6 ± 1,4
3	21,1 ± 0,2
4	25,7 ± 2,5
6	29,8 ± 1,0
8	34,2 ± 3,1

O comportamento da reação indica que em tempos superiores a 8 horas de reação é possível obter um teor maior. Em contrapartida, tempos superiores a 8 horas foi considerado desinteressantes para o estudo, voltando, assim, ao foco para o aprimoramento de outras variáveis utilizando o tempo de 8 horas.

Melo (2012), visando à produção de biodiesel por reação de transesterificação metílica com catalisadores ácidos (ácido clorídrico e sulfúrico) e com as variáveis temperatura, tempo de reação, razão molar metanol:óleo, obteve rendimento máximo para o catalisador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no tempo de reação de 4h com um rendimento em ésteres de 95,72%. Logo para o HCl o melhor tempo foi de 8 horas com um rendimento em ésteres de 94,23%.

Kroumov *et al.* (2007) em seus estudos verificou que a transesterificação da trioleína (TG), utilizando propanol (ROH) a uma razão molar 3:1 de ROH:TG; temperatura de 50 °C e enzima lipase imobilizada obtida de *Pseudomonas fluorescens*. Estabilizou em 5 horas, já para a *Pseudomonas fluorescens* não houve estabilização da reação mesmo depois de 25 horas, justificando que a grande influência do tempo de reação é protagonizada pela quantidade de catalisador impregado na reação.

#### 4.2. Produção de Ésteres Etílicos

Para obter ésteres etílicos com matéria prima sem o processo de purificação ou diminuição da acidez, foi utilizado o planejamento experimental fatorial. O planejamento possibilita o estudo da influência dos fatores, temperatura, razão molar e massa de catalisador, modificados simultaneamente.

### 4.2.1. Planejamento experimental DCCR 2<sup>3</sup>

A utilização do planejamento experimental DCCR 2<sup>3</sup>, juntamente com a metodologia de superfície de resposta possibilita, em 17 experimentos, sendo 3 repetições do ponto central, determinar a melhor condição experimental, dentro dos valores impostos para a produção de ésteres etílicos. Na Tabela 19 mostra as condições dos experimentos e o resultado para cada produção em batelada utilizando o reator Parr.

**Tabela 17:** Matriz do planejamento fatorial e os resultados obtidos das variáveis para análise da produção de ésteres etílicos do óleo da polpa de Macaúba.

Ensaio	Variáveis			Resultados	
	Temp. °C	Catalisador %	Razão álcool/óleo	Teor de ésteres etílicos (%)	Conversão dos AGL (%)
1	160	16,2	12,0	66,2	19,9
2	160	16,2	6,0	55,2	13,0
3	100	16,2	12,0	56,9	79,3
4	100	16,2	6,0	53,0	70,2
5	160	4,8	12,0	61,6	33,6
6	160	4,8	6,0	33,6	8,6
7	100	4,8	12,0	74,5	69,3
8	100	4,8	6,0	18,2	73,0
9	130	20	9,0	89,1	57,5
10	130	1	9,0	85,0	76,8
11	130	10,5	14,0	77,7	66,3
12	130	10,5	4,0	58,7	57,5
13	180	10,5	9,0	82,2	7,1
14	80	10,5	9,0	12,6	86,0
15	130	10,5	9,0	87,5	66,5
16	130	10,5	9,0	88,9	67,2
17	130	10,5	9,0	86,7	66,8

Os dados foram submetidos a análise no software ESTATISTICA 8.0 para obtenção do modelo de regressão. Também foi realizado ANOVA e obtido as superfícies de resposta. A equação apresentou 62,11% de confiança para o teor (Equação 12) e 89,98% de confiança para a conversão (Equação 13).

$$Y = 89,63 + 6,785X_C - 6,643X_C^2 + 18,741X_R - 20,882X_R^2 + 19,303X_T - 35,847X_T^2 - 16,913X_CX_R + 0,684X_CX_T - 5,141X_RX_T \quad (12)$$

A Tabela 20 e 21 apresenta a análise de variância do modelo de regressão e a significância dos termos.

**Tabela 18:** Análise de variância (ANOVA) para o teor em ésteres obtidos a partir do óleo bruto da polpa de Macaúba.

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	$F_{\text{calc}}$	p-valor
$X_{C(L)}$	1	321,81	321,81	1,5067	0,2332
$X_{C(Q)}$	1	188,42	188,42	0,8822	0,3582
$X_{R(L)}$	1	2374,96	2374,96	11,1202	0,003144
$X_{R(Q)}$	1	1652,76	1652,76	7,7387	0,01117
$X_{T(L)}$	1	2519,72	2519,72	11,7980	0,002486
$X_{T(Q)}$	1	4870,51	4870,51	22,8052	0,000102
$X_C X_R$	1	1148,11	1148,11	5,3758	0,0305
$X_C X_T$	1	1,88	1,88	0,0088	0,9261
$X_R X_T$	1	105,73	105,73	0,4950	0,4894
<b>Erro</b>	21	4484,98	213,570		
<b>Total corrigido</b>	30	16911,55	$F_{\text{tab. } 0,05; 9,21} = 2,366$		

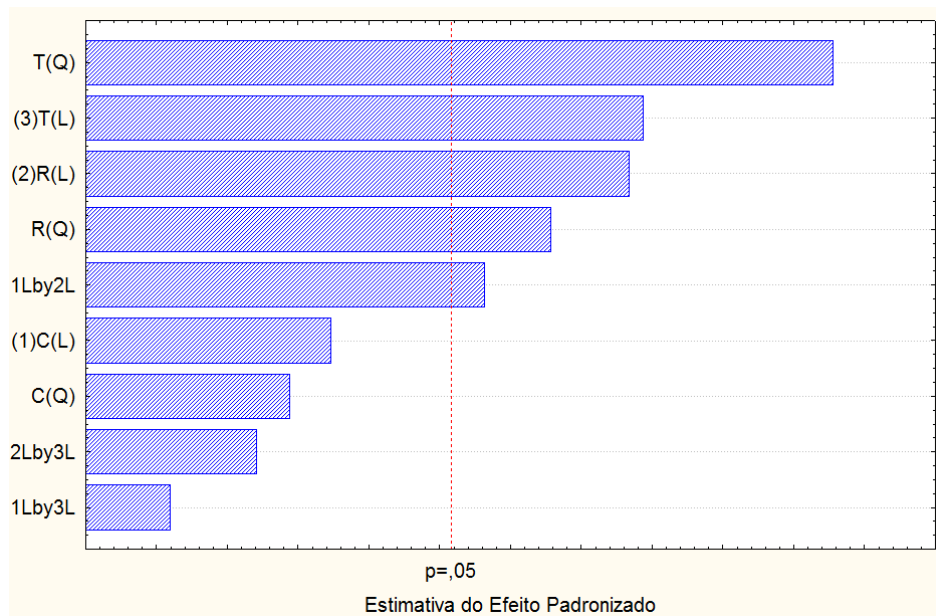
**Tabela 19:** Análise do  $F_{\text{calc}}$  do modelo para o teor do DCCR

Fonte de Variação	Grau de Liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado Médio	$F_{\text{calc}}$
<b>Modelo</b>	9	12426,57	1380,73	<b>6,464</b>
<b>Erro</b>	21	4484,98	213,57	
<b>Total Corrigido</b>	30	16911,55		

Como o  $F_{\text{calc}}$  é superior ao  $F_{\text{tab}(0,05;9;21)}$ , o modelo se ajusta adequadamente aos dados experimentais, portanto o modelo é válido.

A Figura 20 mostra o diagrama de Pareto obtido no planejamento experimental para o teor de ésteres etílicos obtidos a partir do óleo da polpa. Os valores de p-valor maiores que 0,05 indicam que os fatores temperatura (T) razão molar etanol:óleo (R) e a interação de razão molar e catalisador são variáveis estatisticamente significativas a 95% de confiança. Pode-se observar, também, que a temperatura ( $T^2$ ) foi a variável que

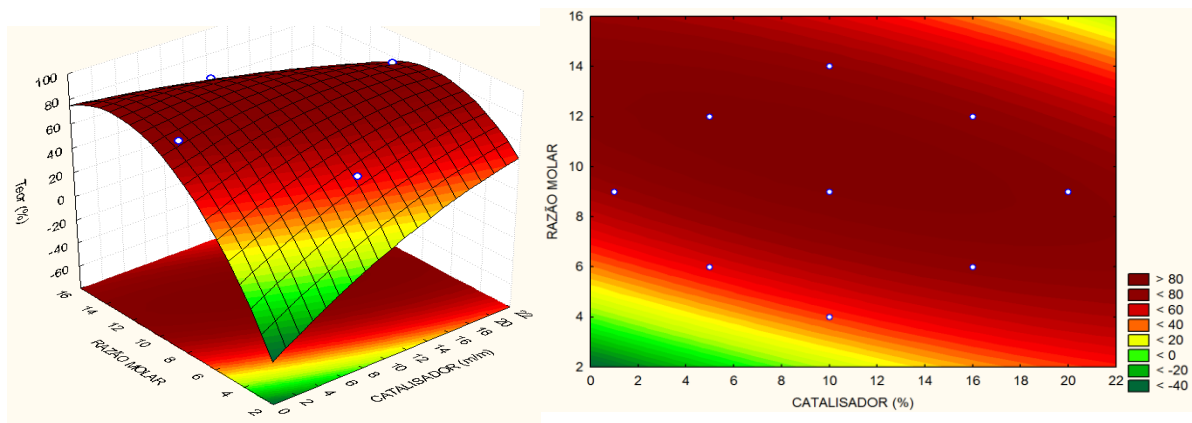
apresentou maior efeito significativo. Indicando que o aumento da temperatura influencia positivamente para o aumento do teor em ésteres.



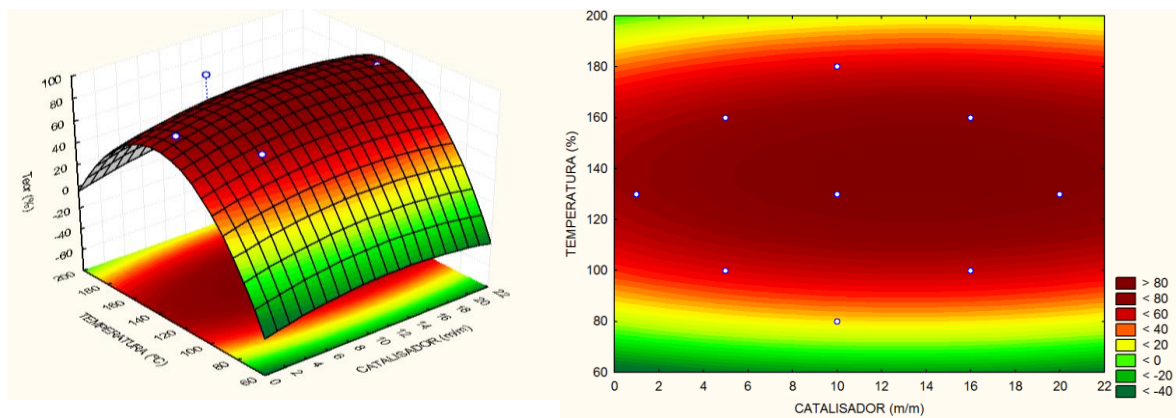
**Figura 18:** Diagrama de Pareto resultante do planejamento fatorial DCCR que avalia os efeitos de cada variável para o Teor.

Son *et al.* (2011) na esterificação do ácido oleico utilizando reator de leito fixo trifásico, utilizaram como catalisador a resina Amberlyst 15 e observaram também um efeito positivo da temperatura, uma vez que ao variar a temperatura de reação de 80 °C para 120 °C os rendimentos aumentaram de 69,9 % para 84 %.

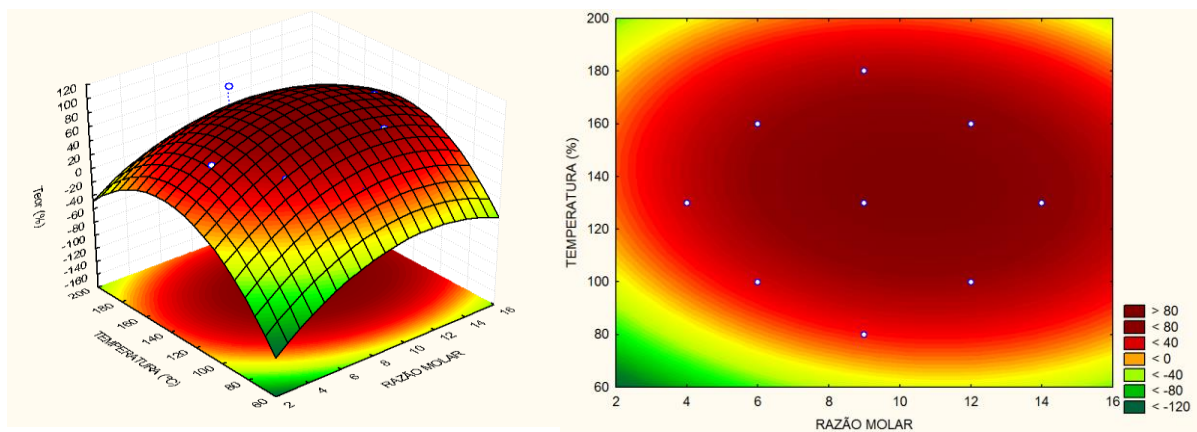
As superfícies de resposta e os gráficos de contornos, obtidos a partir dos resultados experimentais estão mostrados nas Figuras 21, 22, 23.



**Figura 19:** Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função do catalisador e razão molar etanol:óleo (DCCR).



**Figura 20:** Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função do catalisador e temperatura (DCCR).



**Figura 21:** Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função da temperatura e razão molar etanol:óleo (DCCR).

Para o gráfico de superfície de resposta de razão molar por catalisador pode-se observar a pequena influência da massa de catalisador quando é utilizado uma razão molar álcool/óleo de 9:1 a 12:1. Para a temperatura podemos observar na Figura 22 que se torna ideal para um alto teor a faixa de 120 a 160°C, esses resultados também podem ser observados na Figura 23.

Realizando ANOVA para o DCCR 2,<sup>3</sup> com a variável dependente sendo a conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos tem-se o seguinte modelo de regressão (Equação 13).

$$Y = 67,953 - 5,406X_C - 4,802X_C^2 + 7,611X_R - 9,464X_R^2 - 51,518X_T - 20,507X_T^2 - 1,189X_CX_R - 4,346X_CX_T + 6,581X_RX_T \quad (13)$$

Os resultados obtidos para determinação dos efeitos significativos dos termos individuais para a conversão são apresentadas nas Tabela 22 e 23.

**Tabela 20:** Análise de variância (ANOVA) para a conversão dos ácidos graxos em ésteres obtidos a partir do óleo bruto da polpa de Macaúba.

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F <sub>calc</sub>	p-valor
$X_{C(L)}$	1	204,30	204,30	2,7773	0,110458
$X_{C(Q)}$	1	98,44	98,44	1,3383	0,260330
$X_{R(L)}$	1	391,78	391,78	5,3260	0,031286
$X_{R(Q)}$	1	339,48	339,48	4,6149	0,043516
$X_{T(L)}$	1	17947,19	17947,19	243,9777	0,000000
$X_{T(Q)}$	1	1593,92	1593,92	21,6681	0,000136
$X_CX_R$	1	5,68	5,68	0,0772	0,783810
$X_CX_T$	1	75,81	75,81	1,0306	0,321583
$X_RX_T$	1	173,25	173,25	2,3552	0,139794
<b>Erro</b>	21	1544,78	73,56		
<b>Total corrigido</b>	30	22028,66	<b>F<sub>tab</sub> 0,05; 9,21 = 2,366</b>		

**Tabela 21:** Análise do F<sub>calc</sub> do modelo para a conversão do DCCR

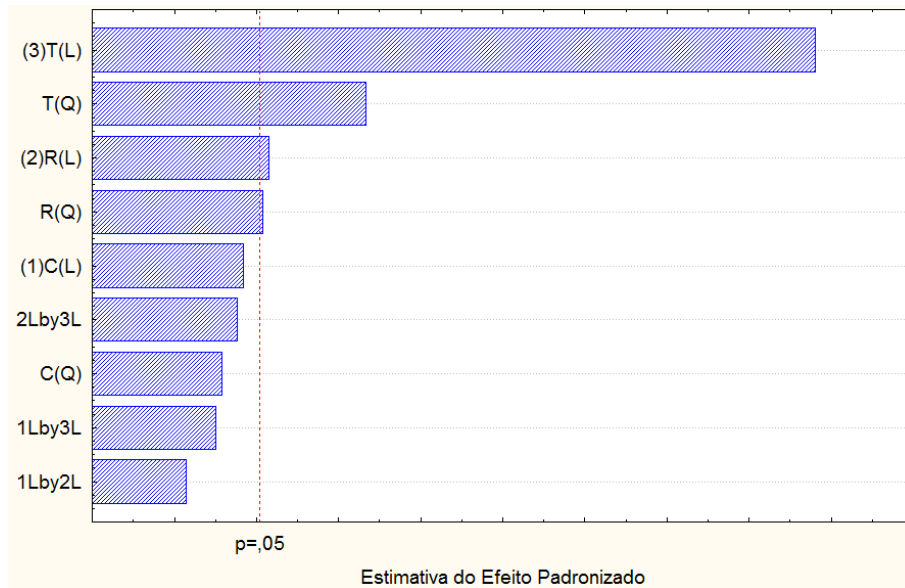
Fonte de Variação	Grau de Liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado Médio	F <sub>calc</sub>
<b>Modelo</b>	9	20483,88	2275,98	<b>30,94</b>
<b>Erro</b>	21	1544,78	73,56	
<b>Total Corrigido</b>	30	22028,66		

Como o F<sub>calc</sub> é superior ao F<sub>tab(0,05;9;21)</sub>, o modelo se ajusta adequadamente aos dados experimentais, portanto o modelo é válido.

A Figura 24 mostra o diagrama de Pareto obtido no planejamento experimental para a conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos obtidos a partir do óleo da polpa. Os valores de p-valor maiores que 0,05 indicam que os fatores temperatura (T) razão



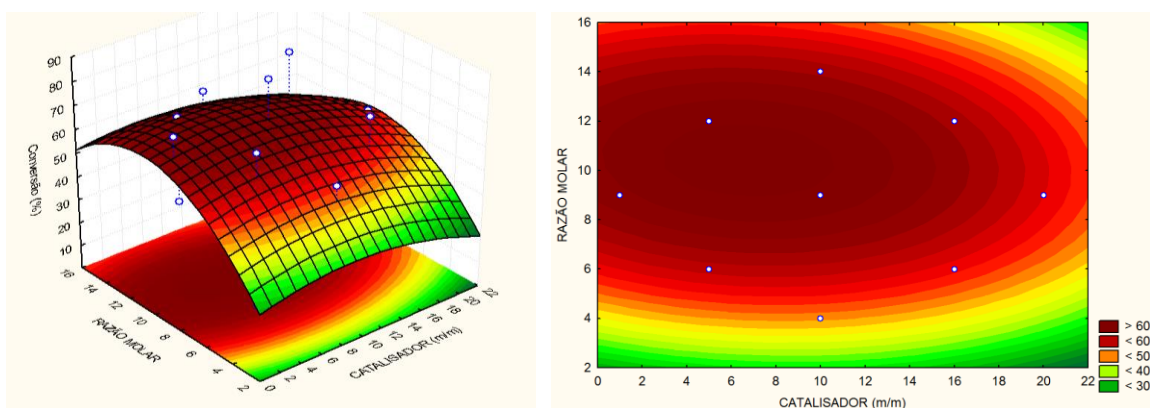
molar etanol:óleo (R) são variáveis estatisticamente significativas a 95% de confiança. Pode-se observar, também, que a temperatura (T) foi a variável que apresentou maior efeito significativo.



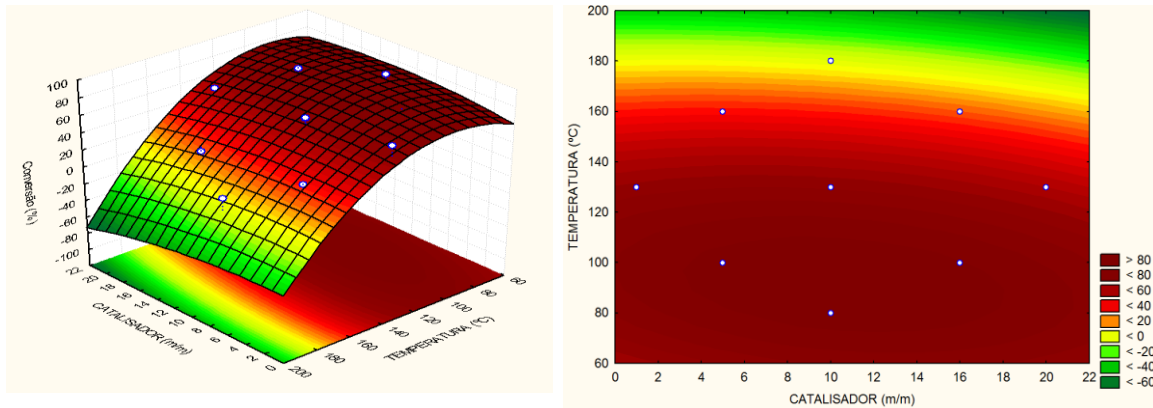
**Figura 22:** Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial DCCR que avalia os efeitos de cada variável para a conversão.

O diagrama mostra que a variável que mais influencia para a conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos é a temperatura.

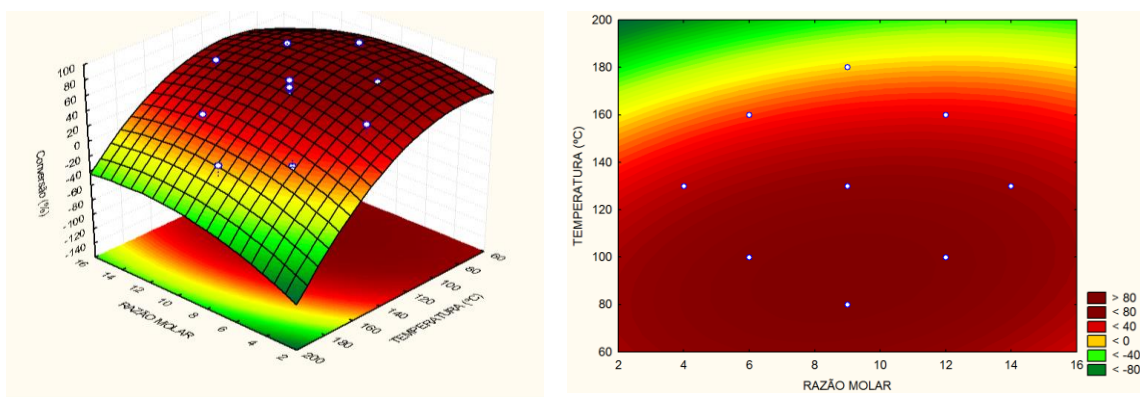
As superfícies de resposta e os gráficos de contornos, obtidos a partir dos resultados experimentais do planejamento DCCR  $2^3$  com foco na conversão estão mostrados nas Figuras 25, 26, 27.



**Figura 23:** Gráfico de superfície e contorno para a conversão em ésteres obtidos em função do catalisador e razão molar etanol:óleo (DCCR).



**Figura 24:** Gráfico de superfície e contorno para a conversão em ésteres obtidos em função do catalisador e temperatura (DCCR).



**Figura 25:** Gráfico de superfície e contorno para a conversão em ésteres obtidos em função da temperatura e razão molar etanol:óleo (DCCR).

Os gráficos de superfície de resposta indicam que quando se busca uma alta conversão dos AGL em ésteres a razão molar de álcool:óleo deve estar próximo de 9:1 a 12:1. A quantidade mássica de catalisador tem influência, pois tem-se o indicativo de que o aumento de catalisador prejudica a conversão.

Dentre os trabalhos que utilizam a resina Amberlyst 15 como catalisador na reação de esterificação de AGLs, os autores Ozbay *et al.* (2008) reportam ~45 % de conversão dos AGLs do óleo de fritura a 60 °C, com 2 % de catalisador, razão molar de metanol para AGLs de 4:1 e 3 horas de reação. Park *et al.* (2010), na esterificação do ácido oleico catalisada por Amberlyst 15, reportam 90 % de conversão em 6 horas de reação utilizando 20 % de catalisador, 80 °C e razão molar óleo:metanol de 1:6.

Gan *et al.* (2012) na esterificação dos AGLs de óleo residual de fritura obtiveram 60,2 % de conversão quando utilizaram 4 % de Amberlyst 15, a 65°C e razão

molar de metanol para óleo de 15:1. Talukder *et al.* (2010) reportam ~99% de conversão do AGLs do óleo residual em ésteres metílicos utilizando 20% da resina Amberlyst 15 como catalisador, na temperatura de 60 °C, razão molar metanol:AGL de 4:1 e 2 horas de reação.

A temperatura no planejamento DCCR 2<sup>3</sup> teve uma variação de 80 a 180°C, com a superfície de resposta da Figura 26 e 27 e o gráfico de Pareto ( Figura 24) é possível observar que a conversão é desfavorecida com o aumento da temperatura, tendo um efeito contrário aos citados na literatura.

O teor de ésteres etílicos aumenta com o aumento da temperatura, ao contrário do que acontece com a conversão dos AGL para ésteres, sugerindo assim que a esterificação é prejudicada com as temperaturas extremas do planejamento experimental utilizando a Amberlyst 15 como catalisador.

Com os resultados da esterificação dos ácidos graxos livres observou-se que em temperaturas próximas as axiais do planejamento DCCR a conversão alcançava os melhores resultados. Com a expectativa de conseguir melhores resultados na conversão foi realizado um segundo planejamento, com temperatura, razão molar e massa de catalisador seguindo os melhores resultados do primeiro planejamento.

#### 4.2.2. Planejamento 2<sup>3</sup> completo

Com o intuito de atingir uma quantidade maior de pontos foram realizados experimentos nas condições conforme Tabela 23 em um planejamento 2<sup>3</sup> completo com 3 pontos centrais.

**Tabela 22:** Matriz experimental para o planejamento fatorial composto.

Tabela dos níveis do planejamento DCCR			
Níveis	-1	0	1
Catalisador (%)	2	6	10
Temperatura (°C)	60	80	100
Razão Molar álcool:étanol	4	6	9

O planejamento experimental DCCR 2<sup>3</sup> realizado indicou que a conversão ideal estaria com temperaturas menores, sendo assim foi realizado um segundo planejamento, com temperaturas menores e utilizando os melhores resultados da razão molar e quantidade de catalisador do planejamento DCCR 2<sup>3</sup>.

A Tabela 24 mostra o segundo planejamento realizado com resultados em teor de ésteres etílicos e a conversão de AGL em ésteres.

**Tabela 23:** Matriz do planejamento experimental e os resultados obtidos das variáveis para análise da produção de ésteres etílicos do óleo da polpa de Macaúba.

Ensaio	Variáveis			Resultados	
	Temp. °C	Catalisador %	Razão álcool/óleo	Teor de ésteres etílicos (%)	Conversão dos AGL (%)
1	100	10,0	9,0	32,8	72,0
2	100	10,0	4,0	31,1	44,3
3	60	10,0	9,0	13,0	71,4
4	60	10,0	4,0	17,0	67,9
5	100	2,0	9,0	27,9	87,3
6	100	2,0	4,0	25,3	65,8
7	60	2,0	9,0	14,5	83,8
8	60	2,0	4,0	7,9	20,6
9	80	6	6,0	18,1	75,6
10	80	6	6,0	15,9	71,1
11	80	6	6,0	19,9	76,4

Os dados foram submetidos à análise utilizando-se o software ESTATISTICA 8.0, para obtenção do modelo de regressão. Também, foi realizado ANOVA e obtido as superfícies de resposta, sendo que a equação apresentou 96,98% de confiança para o teor em ésteres (Equação 14) e 66,73% de confiança para a conversão (Equação 15).

$$Y = 23,300 + 8,4916X_R + 17,6200X_T + 13,0300X_C + 1,6400X_RX_T + 5,3500X_RX_C + 0,6200X_TX_C \quad (14)$$

Os resultados do teor de ésteres etílicos foram submetidos à ANOVA e estão apresentados nas Tabelas 25 e 26.

**Tabela 24:** Análise de variância (ANOVA) para o teor em ésteres obtidos a partir do óleo bruto da polpa de Macaúba.

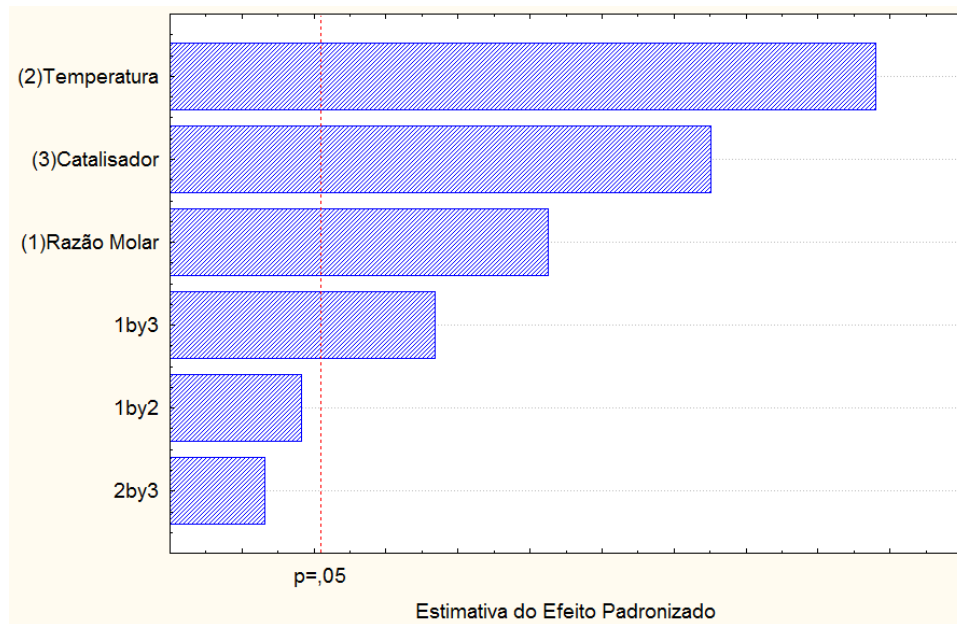
Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	$F_{\text{calc}}$	p-valor
$X_{R(L)}$	1	290,253	290,253	72,548	0,000002
$X_{T(L)}$	1	1241,858	1241,858	310,400	0,000000
$X_{C(L)}$	1	679,124	679,124	169,745	0,000000
$X_{R}X_{T}$	1	10,758	10,758	2,689	0,126973
$X_{R}X_{C}$	1	114,490	114,490	28,616	0,000174
$X_{T}X_{C}$	1	1,538	1,538	0,3843	0,5468
<b>Erro</b>	12	48,010			
<b>Total corrigido</b>	18	2386,030		$F_{\text{tab}} 0,05; 6,12 = 2,996$	

**Tabela 25:** Análise do  $F_{\text{calc}}$  para o modelo para o teor do  $2^3$  completo.

Fonte de Variação	Grau de Liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado Médio	$F_{\text{calc}}$
<b>Modelo</b>	6	2338,02	389,67	<b>97,3972089</b>
<b>Erro</b>	12	48,01	4,0008	
<b>Total Corrigido</b>	18	2386,03		

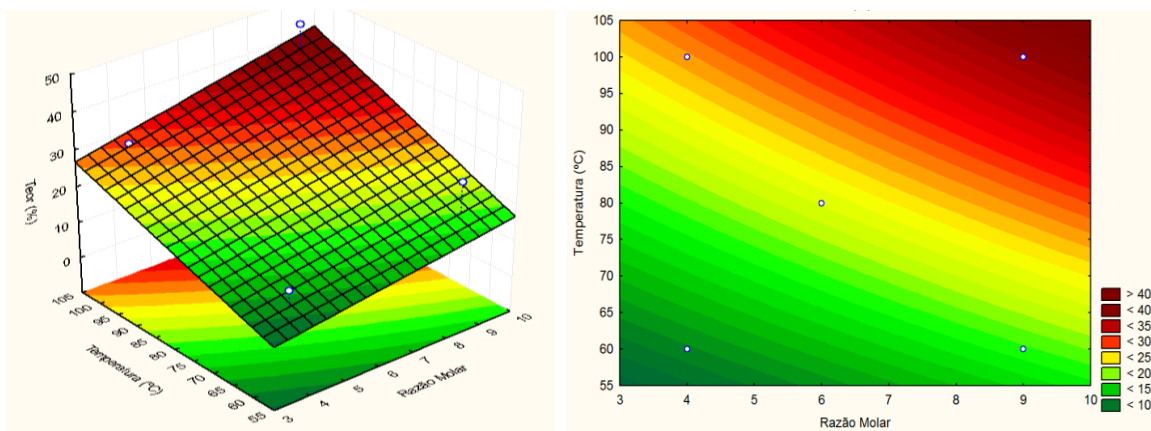
Como o  $F_{\text{calc}}$  é superior ao  $F_{\text{tab}(0,05;6,12)}$ , o modelo se ajusta adequadamente aos dados experimentais, portanto o modelo é válido.

A Figura 28 mostra o diagrama de Pareto obtido no planejamento experimental, para o teor de ésteres etílicos obtidos a partir do óleo da polpa. Os valores de p-valor maiores que 0,05 indicam que os fatores temperatura (T), razão molar etanol:óleo (R), catalisador (C) e a interação razão-catalisador são variáveis estatisticamente significativas a 95% de confiança. Pode-se observar, também, que a temperatura (T) foi a variável que apresentou maior efeito significativo.

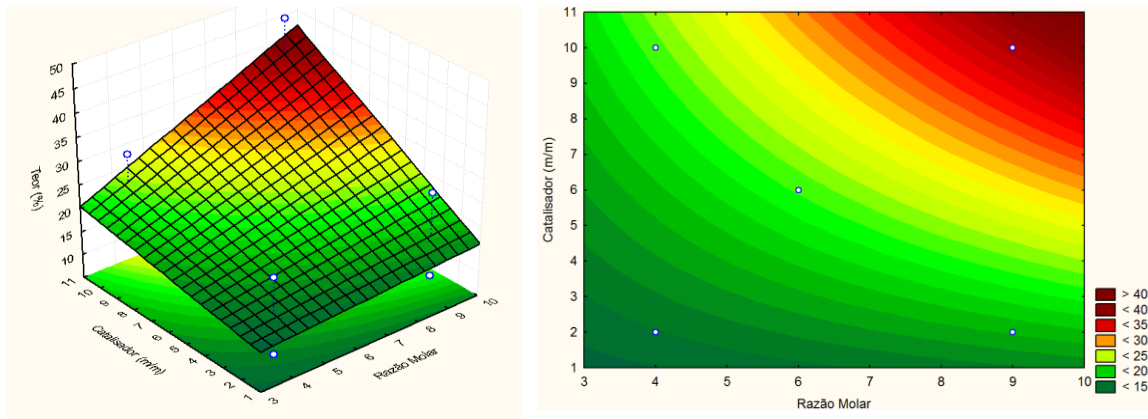


**Figura 26:** Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial que avalia os efeitos de cada variável para o Teor.

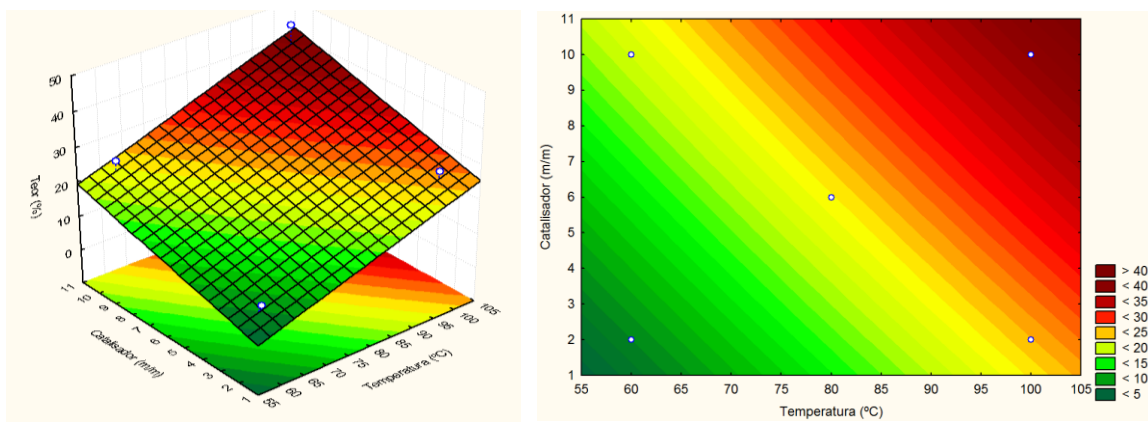
Para a análise mais completa dos resultados tem-se os gráficos de superfície de resposta e gráficos de contorno (Figura 29 e 30 e 31).



**Figura 27:** Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função da temperatura e razão molar etanol:óleo.



**Figura 28:** Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função do catalisador e razão molar etanol:óleo.



**Figura 29:** Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função do catalisador e temperatura.

Talukder *et al.* (2008) avaliaram a esterificação metílica dos ácidos graxos destilado de palma nas temperaturas de 50 e 60 °C e notaram que a resina Amberlyst 15 é mais ativa em 60 °C, conseguindo um rendimento de 97 % em um intervalo de tempo de 6 a 8 horas.

Realizando ANOVA para o planejamento 2<sup>3</sup> completo com a variável dependente sendo a conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos tem-se o seguinte modelo de regressão (Equação 15), sendo que a equação representa 74,09% dos dados experimentais.

$$Y = 66,193 + 28,137X_R + 6,460X_T - 0,4650X_C - 4,342X_RX_T - 13,377X_RX_C - 17,902X_TX_C \quad (15)$$

Os resultados da conversão do planejamento 2<sup>3</sup> completo foram submetidos a análise de variância (Tabela 27 e 28).

**Tabela 26:** Análise de variância (ANOVA) para a conversão dos ácidos graxos em ésteres obtidos a partir do óleo bruto da polpa de Macaúba.

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F <sub>calc</sub>	p-valor
X <sub>R(L)</sub>	1	3186,812	3186,812	24,72485	0,000324
X <sub>T(L)</sub>	1	166,926	166,926	1,29510	0,277322
X <sub>C(L)</sub>	1	0,865	0,865	0,00671	0,936064
X <sub>R</sub> X <sub>T</sub>	1	75,429	75,429	0,58522	0,459056
X <sub>R</sub> X <sub>C</sub>	1	715,830	715,830	5,55376	0,036272
X <sub>T</sub> X <sub>C</sub>	1	1281,998	1281,998	9,94637	0,008316
<b>Erro</b>	12	1546,692			
<b>Total corrigido</b>	18	6974,553	<b>F<sub>tab.</sub> 0,05; 6,12 = 2,996</b>		

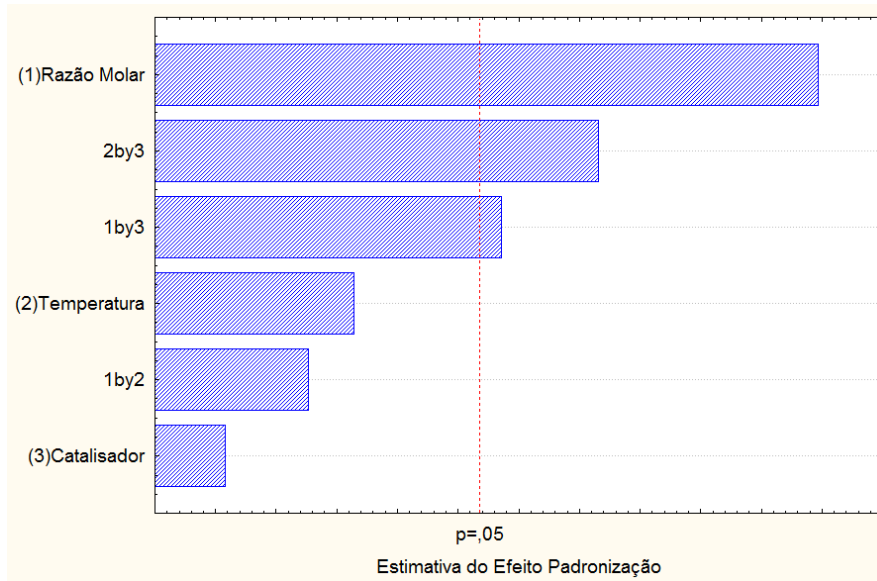
**Tabela 27:** Análise do F<sub>calc</sub> para o modelo para a conversão do 2<sup>3</sup> completo.

Fonte de Variação	Grau de Liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado Médio	F <sub>calc</sub>
<b>Modelo</b>	6	5427,86	904,643	<b>7,01866808</b>
<b>Erro</b>	12	1546,692	128,891	
<b>Total Corrigido</b>	18	6974,553		

Como o F<sub>calc</sub> é superior ao F<sub>tab(0,05;6,12)</sub>, o modelo se ajusta adequadamente aos dados experimentais, portanto, o modelo é válido.

A Figura 32 mostra o diagrama de Pareto obtido no planejamento experimental, para conversão dos ácidos graxos em ésteres a partir do óleo da polpa. Os valores de p-valor maiores que 0,05 indicam que os fatores razão molar etanol:óleo (R) e a junção de catalisador com as variáveis de temperatura e razão molar são variáveis estatisticamente significativas a 95% de confiança. Pode-se observar, também, que a razão molar (R) foi a variável que apresentou maior efeito significativo.

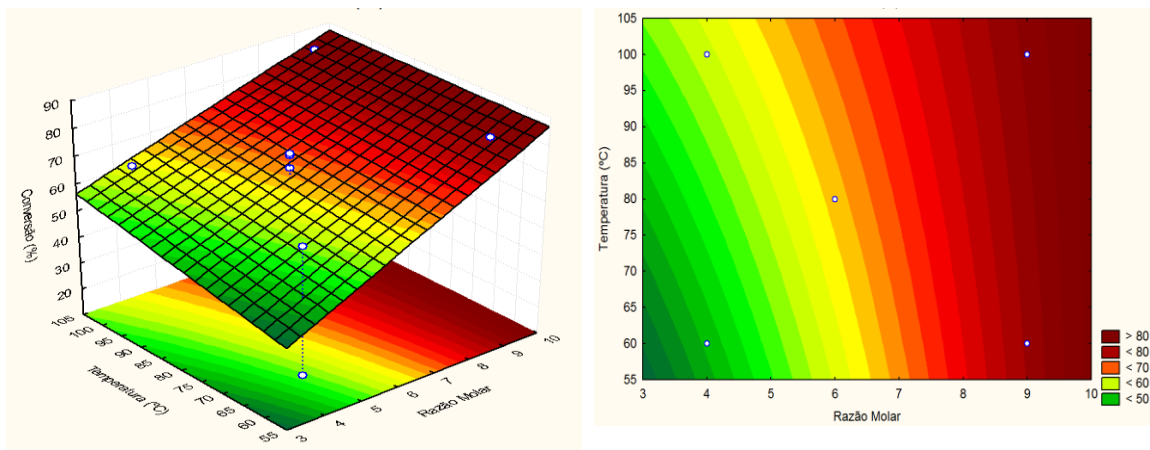




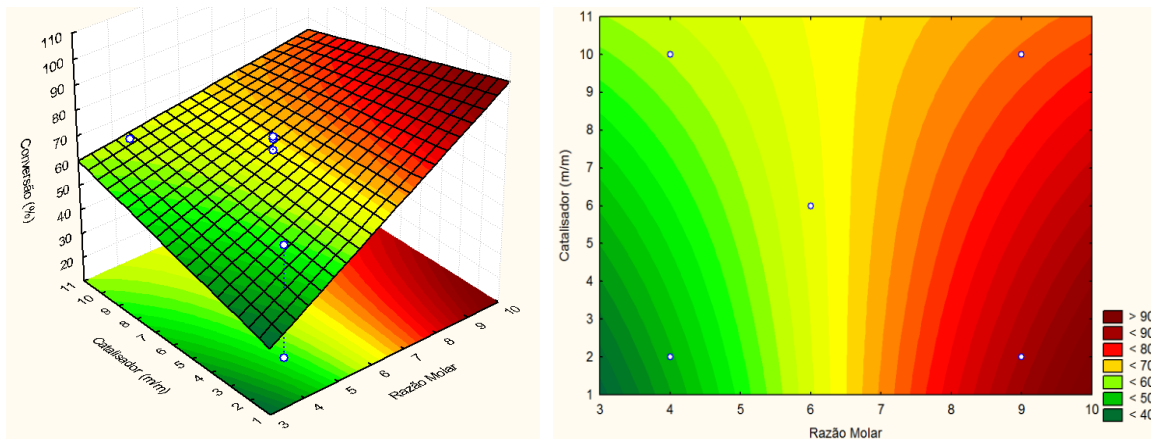
**Figura 30:** Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial que avalia os efeitos de cada variável para a conversão.

Pode-se observar que todos os fatores tem valores de p-valor menor que 0,05, sendo a razão molar a variável que mais influência.

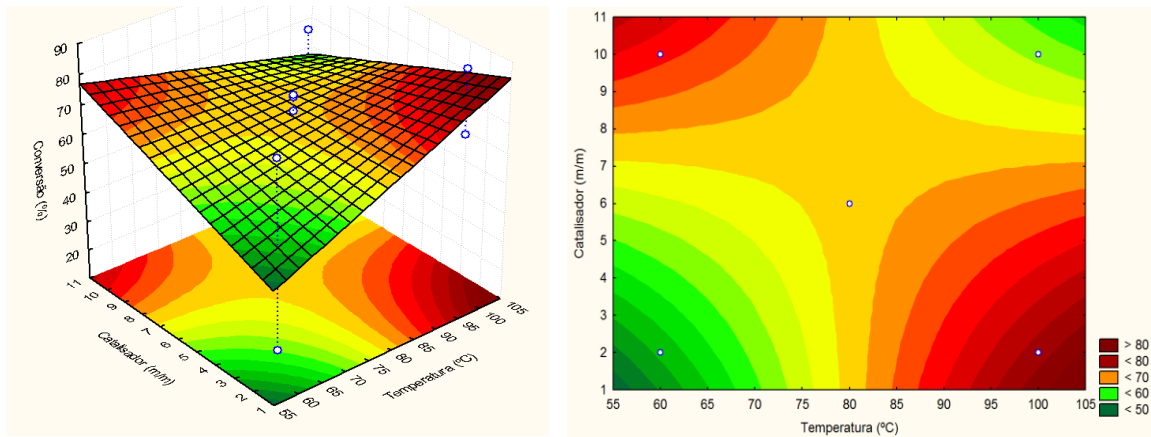
Para a análise mais completa dos resultados tem-se os gráficos de superfície de resposta e gráficos de contorno (Figura 33, 34 e 35).



**Figura 31:** Gráfico de superfície e contorno para a conversão em ésteres obtidos em função da temperatura e razão molar etanol:óleo.



**Figura 32:** Gráfico de superfície e contorno para a conversão em ésteres obtidos em função do catalisador e razão molar etanol:óleo.



**Figura 33:** Gráfico de superfície e contorno para a conversão em ésteres obtidos em função do catalisador e temperatura.

Pode-se observar na Figura 33 que a razão molar é a variável que mais influência na conversão, obtendo qualidade superior somente em razões molares maiores que 8:1 (álcool:óleo). O mesmo comportamento é observado na Figura 34, uma superfície de resposta da razão molar e catalisador.

Na Figura 35 tem-se a superfície de contorno da temperatura e catalisador. É possível observar que a quantidade de catalisador influencia inversamente com a temperatura na conversão.

#### 4.2.3. Análise dos resultados da reação de transesterificação/esterificação

Os experimentos seguiram dois planejamentos experimentais, possibilitando analisar as interações entre as variáveis. Para o planejamento DCCR tem-se 17 experimentos, que foram realizados em duplicatas, sendo 3 pontos centrais, obtendo os

resultados em teor de ésteres etílicos na solução e conversão dos ácidos graxos livres em ésteres etílicos.

Foi possível observar no planejamento DCCR que a temperatura é a maior responsável pelo comportamento da conversão e do teor em ésteres. Acompanhando o comportamento da reação o melhor resultado, quando se busca um alto teor de ésteres etílicos, foi obtido no ponto central do experimento, sendo a temperatura de 130 °C, 10,5% de catalisador e uma razão molar de 9:1 (álcool:óleo), obtendo um teor em ésteres de 88,9%. Foi possível alcançar 89,1% de teor em ésteres em experimentos utilizando as mesmas condições de temperatura e razão molar, mas com 20% de catalisador em massa, o que gera um custo adicional.

É possível alcançar um teor elevado de ésteres com a diminuição da temperatura, gerando um menor custo energético, mas seria necessário aumentar a razão molar na reação, como é o caso do experimento 7 e 8, sendo a temperatura utilizada foi 100 °C, 4,8% de catalisador e a razão molar (álcool:óleo) passou de 6:1 para 12:1 e o teor obtido foi de 18,2% e 74,5%, respectivamente.

A maior conversão obtida no planejamento DCCR foi na temperatura de 80 °C, 10,5% de catalisador e razão molar 9:1, convertendo 86% dos ácidos graxos livres em ésteres etílicos. Assim como o teor, a conversão pode aumentar em temperaturas não favoráveis com a modificação de outras condições, como é o caso do experimento 5 e 6, sendo a temperatura utilizada foi 160 °C, 4,8% de catalisador e a razão molar passou de 6:1 para 12:1, aumentando a conversão de 8,6% para 33,6% respectivamente.

A resina utilizada como catalisador heterogêneo tem seu uso limitado devido à faixa de temperatura em que pode ser utilizada e por apresentar intolerância à água, sendo esta produzida na reação de esterificação, competindo com o grupo  $-SO_3H$  (TESSER *et al.*, 2010).

Buscando abranger o maior número de condições experimentais foi proposto o experimento 2<sup>3</sup> completo, que utiliza 11 experimentos em duplicata, sendo 3 pontos centrais. No segundo planejamento utilizou-se temperaturas menores, seguindo o indicativo do primeiro, no qual a conversão aumentava em temperaturas próximas a 80 °C.

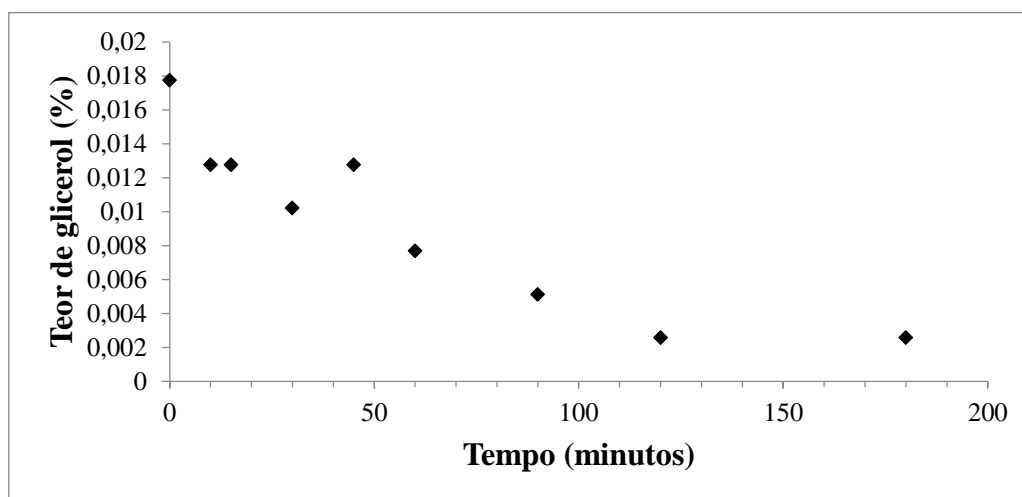
No segundo planejamento foram analisados o teor em ésteres e a conversão, assim como no DCCR. Pode-se observar que o teor máximo foi de 32,8% na temperatura de 100 °C, 10% de catalisador e razão molar 9:1 (álcool:óleo). A conversão atingiu o máximo de 87,3% na temperatura de 100 °C, 2% de catalisador e razão molar

de 9:1, resultados próximos aos atingidos utilizando uma temperatura de 130 °C, 10,5% de catalisador e uma razão molar de 9:1, sugerindo uma economia energética e da quantidade de catalisador utilizado na reação. O experimento 7 do segundo planejamento com condições de temperatura de 60 °C, 2% de catalisador e razão molar de 9:1 com conversão de 83,8% sugere ainda que é possível diminuir mais a temperatura sem perda drástica na conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos.

### 4.3. Purificação do Biodiesel

#### 4.3.1. Cinética de adsorção

A cinética de remoção do glicerol a 25 °C proveniente da adsorção do biodiesel lavado é apresentada na Figura 36. Nesta, pode-se perceber que a diminuição do teor de glicerol do biodiesel é proporcional ao aumento do tempo de contato do mesmo com o adsorvente.



**Figura 34:** Remoção do glicerol no biodiesel de óleo de Macaúba a 25°C.

Como pode ser visto na Figura 36 o equilíbrio da cinética de adsorção foi atingido por volta dos 120 minutos, com teor de glicerol menor que 0,003%, índice abaixo do máximo permitido pela norma da ANP (0,02%).

No tempo de 60 minutos, o índice de glicerol (0,008%) já apresentava um valor razoavelmente baixo em relação ao seu valor inicial (0,018%), entretanto, ao final do tempo de adsorção foi possível obter um menor valor do índice de glicerol (0,0026%), o qual se encontra dentro do limite da ANP.

Com os resultados experimentais de adsorção do biodiesel foi possível determinar qual foi o modelo que melhor se ajustou. Na Tabela 29 estão descritos os parâmetros de  $q_e$  e a constante cinética  $k_1$  para o modelo de pseudo-primeira ordem.

**Tabela 28:** Parâmetros cinéticos de ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren.

Parâmetro	Valor	Erro	R <sup>2</sup>
$k_1$	0,01609	0,00603	0,9112
$q_e$	16,4234	2,7280	

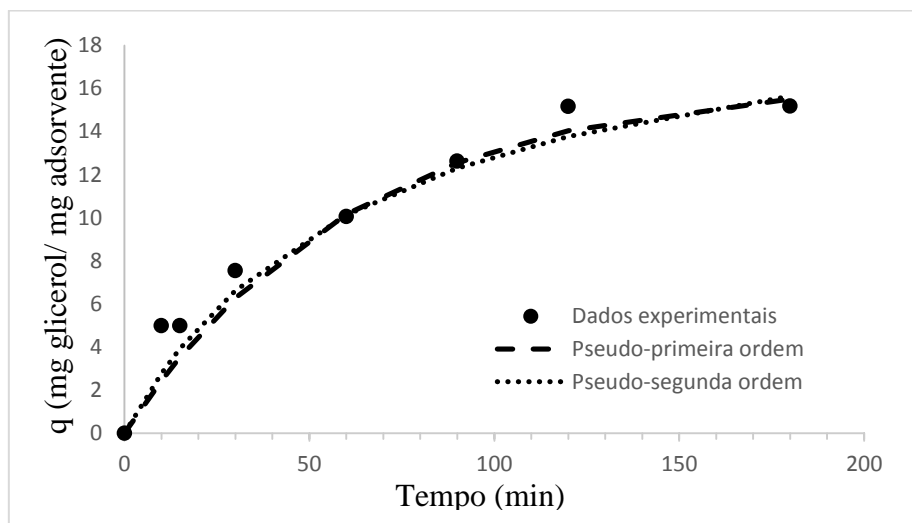
Para o modelo de pseudo-primeira ordem obteve-se um R<sup>2</sup> de 0,9112, sendo a constante cinética foi de 0,01609 min<sup>-1</sup>.

Para o modelo de pseudo-segunda ordem tem-se resultados próximos de R<sup>2</sup> e estão descritos na Tabela 30.

**Tabela 29:** Parâmetros cinéticos de ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem de Lagergren.

Parâmetro	Valor	Erro	R <sup>2</sup>
$k_2$	0,00069	0,00377	0,9166
$q_e$	21,5006	35,4097	

A Figura 37 apresenta as curvas dos modelos ajustados aos dados experimentais de cinética.

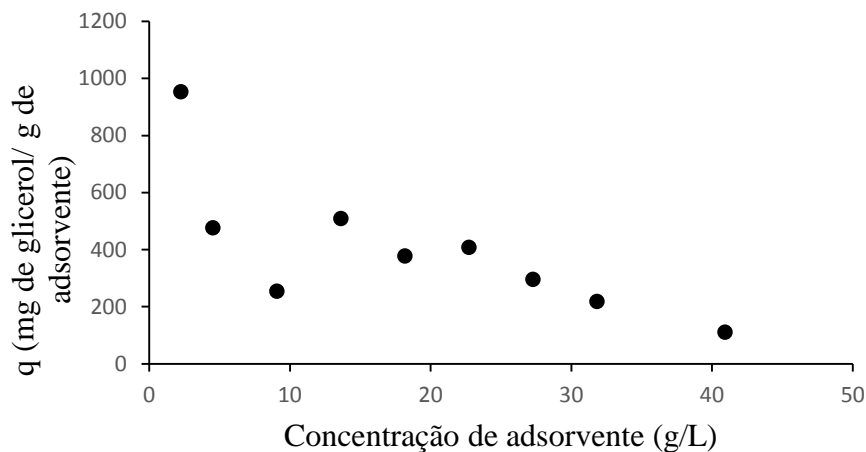


**Figura 35:** Modelos de cinética de adsorção de Lagergren

Analisando as Tabelas 29 e 30 acima, pode-se observar que o coeficiente de correlação  $R^2$  do ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem possui um valor superior ao do modelo de pseudo-primeira ordem. Entretanto, ao analisar o erro do parâmetro  $q_e$  do modelo de pseudo-segunda ordem, é possível afirmar que os resultados mais confiáveis são dados pelos parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren.

#### 4.3.2. *Isoterma de adsorção*

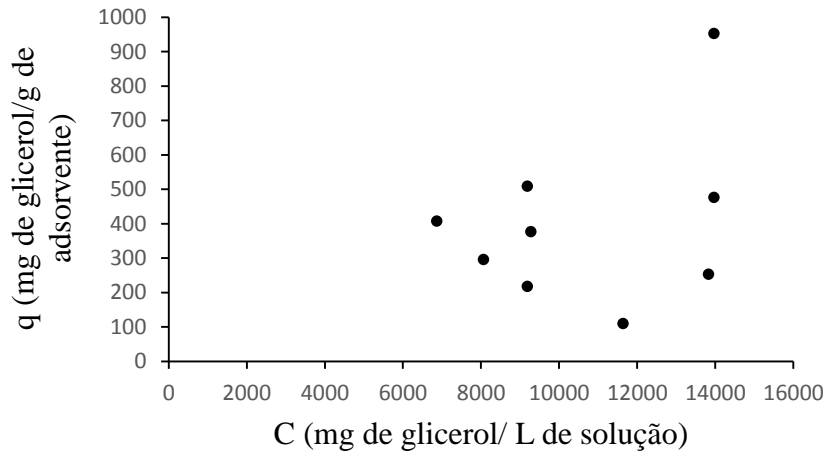
Utilizando os dados experimentais da metodologia utilizada para isoterma foi possível determinar a saturação da dosagem de carvão ativado para a adsorção de glicerol livre presente no biodiesel produzido do óleo da polpa de macaúba. O efeito da dosagem do carvão ativado esta apresentado na Figura 38.



**Figura 36:** Efeito da dosagem do carvão ativado.

Pode-se observar que o aumento da concentração de adsorvente causou uma diminuição da concentração de glicerol livre na solução, entretanto, não houve aumento da adsorção com concentrações maiores que 25g de adsorvente/L de solução, fenômeno que pode ser explicado pela existência de forças de repulsão que o carvão ativado gera quando adicionado em excesso (RUTHVEN, 1984).

Na Figura 39 são apresentados os dados experimentais correspondentes a adsorção no tempo de 120 minutos, considerados após a cinética de reação como o ponto de equilíbrio da adsorção de glicerol livre.



**Figura 37:** Dados de equilíbrio de adsorção para a determinação da isoterma de adsorção do glicerol.

Os dados experimentais apresentados na Figura 39 não representam nenhum tipo de isoterma. Este comportamento indefinido pode ser atribuído a erros experimentais provenientes, principalmente, da imprecisão do método titulométrico utilizado, assim como o baixo número de pontos experimentais analisados.

Vasques *et al.* (2013) utilizou carvão ativado orgânico modificado com ácido nítrico e biodiesel com 4,354 mg de glicerol por grama de biodiesel, e obteve isotermas de adsorção de glicerol a 20, 30 e 40°C desfavoráveis. Devido ao método de produção de biodiesel utilizado neste trabalho apresentar alta eficiência de separação de glicerol por decantação, esse apresentou 0,18 mg de glicerol por grama de biodiesel valor na ordem de 24 vezes menor do que o obtido por Vasques *et al.* (2013), o que levou os erros aleatórios inerentes ao método titulométrico de determinação do teor de glicerol tornarem-se preponderantes à variação de concentração promovida pelo processo de adsorção.

Na tentativa de minimizar a influência dos erros experimentais a solução titulométrica de arsenito de sódio foi diluída, de 0,1 M para 0,05 M. A análise foi realizada novamente com o intuito de aumentar a precisão dos resultados, os quais continuaram insatisfatórios, afirmando assim, que a adsorção não pode ser representada pelos modelos de isoterma propostos.

Ao construir um gráfico o qual representa os modelos das isotermas de Freundlich e Langmuir, observou-se que este não se assemelha a nenhum modelo encontrado na literatura, podendo concluir que os dados experimentais não apresentam nenhuma isoterma.

No trabalho de SILVA et al. (2013), foi avaliado o comportamento do equilíbrio da adsorção do glicerol em duas soluções, sendo a primeira uma solução de glicerina PA em água destilada, e a segunda, uma solução de biodiesel produzido em laboratório. Os autores observaram que os dados experimentais não apresentaram precisão e não puderam ser representados pelos modelos de Langmuir e Freundlich propostos.

#### 4.4. Caracterização do Biodiesel Produzido e Purificado por Adsorção

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, que devem monitorar possíveis degradações do produto, durante o processo de estocagem, garantindo que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LOBO *et al.*, 2009).

As determinações das características físico-químicas de biodiesel ou ésteres etílicos/metílicos representam importantes considerações na qualidade final do produto e devem estar de acordo com os parâmetros da ANP. Na Tabela 31 são apresentadas estas características.

**Tabela 30:** Caracterização do biodiesel produzido no reator Parr e na melhor condição.

Propriedade	Unidade	Ésteres etílicos	Limite ANP
Densidade a 25 °C	g/cm <sup>3</sup>	0,889	0,850 - 0,900
Índice de acidez	mgKOH/g amostra	19,25	0,5 máximo
Umidade	%	0,358	0,5 máximo
Viscosidade (40 °C)	mm <sup>2</sup> /s	4,523	3,00 - 6,00
Glicerol Livre	%	0,021	0,02 máximo
Teor de ésteres	%	89,1	96,5 mínimo

O índice de acidez é um dos dados mais importantes para avaliação do estado de conservação da matéria prima. A acidez observada para o biodiesel foi 26,05 mg KOH/g, em que esse valor corresponde a condição com maior teor de ésteres etílicos. Para diminuir a acidez do biodiesel é possível em condições com menores temperaturas, sendo a acidez alcança de 6,34 mg KOH/g.

A massa específica do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o



número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (LOBO *et al.*, 2009). Na Tabela 31 apresenta valores estabelecidos pela ANP, em uma faixa entre 850,0 e 900,0 mg cm<sup>-3</sup>. Logo o valor obtido foi de 0,889 mg cm<sup>-3</sup> para os ésteres do óleo da polpa de macaúba estão de acordos com as especificações estabelecidos pela ANP.

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LOBO *et al.*, 2009). A viscosidade cinemática do biodiesel foi de 4,523 mm<sup>2</sup>/s, resultado que se encontra dentro das especificações da ANP.

Para a análise do teor de umidade foi encontrado um valor de 0,358 %, ficando dentro do limite das especificações da ANP.

A presença de glicerol livre e de acilglicerídeos, quantificados indiretamente pelo glicerol total, no produto final pode, em níveis elevados, levar à formação de depósitos no motor (VALDEZ, 2012). Além disso, a queima de glicerol gera, dentre outros compostos tóxicos, a acroleína que é um aldeído cancerígeno causador de problemas respiratórios, daí a necessidade de serem monitorados e controlados. Para tanto, a (ANP) limita o teor máximo de glicerol livre em 0,02%. O valor obtido para o teor de glicerol livre no biodiesel foi de 0,021%. Assim, faz-se necessário como forma cautelar empregar o processo de adsorção como complemento à lavagem úmida.

O biodiesel que foi purificado por lavagem úmida e o biodiesel que foi purificado por lavagem úmida e posterior adsorção foram caracterizados, os resultados estão apresentados na Tabela 32.

**Tabela 31:** Biodiesel produzido no balão de 3 bocas caracterizado após diferentes purificações.

Propriedade	Biodiesel com lavagem úmida	Biodiesel com lavagem e adsorção	Limite ANP
Densidade a 25 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0,910	0,902	0,850 - 0,900
Índice de acidez (mg OH/g amostra)	26,00	24,28	0,5 máximo
Umidade (%)	0,343	0,233	0,5 máximo
Glicerol Livre (%)	0,018	0,0026	0,02 máximo
Teor de ésteres (%)	23,45	42,31	96,5 mínimo

O biodiesel produzido no balão de três bocas foi previamente lavado de forma convencional e apresenta algumas características fora das especificações da ANP. A adsorção com carvão ativado é aplicado para ajustar os resultados e obter um biodiesel de melhor qualidade.

Foi possível observar que a densidade diminuiu de 0,910 para 0,902, indicando uma remoção de impurezas como umidade e álcool. O valor se aproxima do limite regido pela ANP.

A umidade foi alterada, sendo os valores próximos de zero mais interessantes, o valor diminuiu de 0,343 para 0,233%. A umidade do óleo da lavagem úmida já se encontra dentro dos limites, mas é aconselhado valores ainda menores.

O teor de ésteres e o índice de acidez se encontram fora dos limites da ANP, não sendo fatores importantes para a purificação por adsorção pois são consequência das condições de produção.

O glicerol livre foi a variável analisada durante a adsorção, o resultado encontrado após a lavagem foi de 0,018 %, resultado próximo ao limite da ANP, com o processo de adsorção em seu tempo de equilíbrio de 120 minutos foi possível alcançar 0,0026% de glicerol livre no biodiesel, resultado que justifica a utilização da adsorção como metodologia complementar a lavagem úmida quando os resultados de glicerol livre se encontra fora dos padrões.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Com base nos estudos realizados conclui-se que a matéria prima para a produção do biodiesel, o óleo da polpa de macaúba, apresenta características favoráveis para se tornar um produto dentro da matriz energética dos biocombustíveis. O óleo da polpa apresentou todos os parâmetros analisados dentro dos limites da ANP, sendo uma matéria prima que não compete com os alimentos e estudos comprovam sua alta produtividade.

O óleo da polpa de macaúba apresentou um índice de acidez de 45,31 mgKOH/g de óleo. Este resultado é considerado elevado para a utilização de catalisadores com caráter básico, tornando necessário realizar a transesterificação/esterificação com catalisador ácido. A proposta foi utilizar uma resina comercial, ácida e que fosse capaz de realizar a esterificação e transesterificação simultaneamente.

A Amberlyst 15 passou por várias caracterizações e os resultados mostraram que essa resina tem como principal vantagem a sua alta capacidade de troca iônica. Apresentou também resistência ao choque mecânico do agitador e em sua superfície o grupamento  $-SO_3^-$  que é responsável pelas reações.

Com a utilização do método de superfície de resposta foi possível determinar as melhores condições para atingir o maior teor em ésteres etílicos. Os resultados demonstraram que o maior teor de ésteres etílicos obtido foi de 88,9%, com necessidade de utilizar a temperatura de 130 °C, 10,5% de catalisador e uma razão molar de 9:1 álcool:óleo.

Com intuito de diminuir os custos de produção, pode-se utilizar a temperatura de 130 °C, razão molar de 9:1 e apenas 1% de catalisador, obtendo ainda 85% de teor de ésteres.

Na conversão dos ácidos graxos livres em ésteres etílicos o melhor resultado obtido foi de 85%, com a temperatura de 100 °C, razão molar de 9:1 e com 2% de catalisador. Para melhorar os resultados da conversão em ésteres etílicos é necessário aumentar a temperatura com concentrações de catalisador abaixo de 5%, ou dependendo do processo, diminuir a temperatura de reação, deixando menor que 100 °C e aumentar a quantidade de catalisador para 10%.

Os ésteres etílicos produzidos foram caracterizados e a viscosidade, umidade e densidade ficaram dentro dos parâmetros. A acidez final ficou alta devido à baixa conversão dos ácidos graxos, pois as condições escolhidas para se obter o maior teor de esteress não favoreciam a conversão.

O teor de glicerol foi um parâmetro que se manteve fora das especificações utilizando a lavagem úmida, Esta problemática foi sanada com a utilização de adsorção no processo seguinte à lavagem.

No processo de adsorção o modelo que melhor representou foi o de pseudo-primeira ordem. Os modelos de isoterma de Langmuir e Freudlich não foram capazes de descrever o comportamento dos dados experimentais.

A utilização do óleo da polpa de macaúba mostrou-se promissora para produção de um biodiesel de alta qualidade, sendo necessário a utilização de condições específicas para sua produção.

## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIAS

AGUIAR, D. R. **Purificação de biodiesel por adsorção**. 77 p. Dissertação. Mestrado em Bioenergia - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

AMARAL, F. P.; BROETTO, F.; BASTISTELLA, C. B.; JORGE, S. M. A. Extração e caracterização qualitativa do óleo da polpa e amêndoas de frutos de macaúba [*acrocomia aculeata* (jacq) lodd. Ex mart] coletada na região de Botucatu, SP, **Revista Energia na Agricultura**. v. 26, n.1, p.12-20, 2011.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4° ed. Champaign, USA. [A.O.C.S. Official method Cd 3-25]. 1998.

ANFAVEA (Brazilian Automotive Industry Association). Disponível em: <[www.anfavea.com.br](http://www.anfavea.com.br)>. Acesso em: 2 maio 2014.

ANP, 2015. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Relatório Mensal do Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=58819&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1325941677039>>. Acesso em: 25 maio. 2015.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** , v. 14, n. 7, p. 1999-2008, 2010.

ARAÚJO, B. L. O.; CUNHA, A. A.; (IC), MESQUITA, L. C. S.; PACHECO, S. T.; FRAGA, A. C.; NETO P. N. Avaliação quantitativa de óleo da macaúba e do pequi, visando a produção de biodiesel. **34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. 2011.

AZEVEDO FILHO, J. A.; COLOMBO, C. A.; BERTON, L. H. C. Macaúba: palmeira nativa como opção bioenergética. **Pesquisa & Tecnologia**, vol. 9, n. 2, Jul-Dez 2012.

BANDEIRA, A. L. Incentivo à pesquisa da Macaúba abre novas perspectivas. **Maria da Fé**. V. 32 – n. 265. nov/dez. 2011.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**. v. 144, p. 459-465, 2008.

BLOCH, M., BOURNAY, L., CASANAVE, D., CHODORGE, J. A., COUPARD, V., HILLION, G., LORNE, D. Fatty Acid Esters in Europe: Market Trends and Technological Perspectives. **Oil & Gas Science and Technology**, Vol. 63, p. 405-417, 2008.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p. 2839– 2849, 2012.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**, v.106, p. 190-192, 2005.

BOZ, N.; DEGIRMENBASIB, N.; KALYONCA, D. M. Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. n.165. p. 723–730. 2015.

CARGNIN, A.; JUNQUEIRA, N. T. V.; FOGAÇA, C. M. Potencial de macaubeira como fonte de matéria prima para produção de biodiesel. **Embrapa Cerrados**, 16 p. Planaltina, DF, 2008.

CARVALHO, S. A. do E. S., **Equilíbrio líquido-líquido na produção de biodiesel**. Dissertação Mestrado em Engenharia Química. Universidade de Aveiro - Aveiro, 2007.

CETINKAYA, M.; KARAOSMANOGLU, F. Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil. **Energy and Fuels**. v. 18, p. 1888-1895, 2004.

CHAVAN, S. P.; SUBBARAO, T.; DANTALE, S. W.; SIVAPPA, R. Zinc mediated transesterification of B-ketoesters and coumarin synthesis. **Tetrahedron Letters**, v.43, p. 8583–8586, 2002.

CITRANINGRUM, M.; GUNAWAN, N. I.; ISMADJI, S. Improved adsorption capacity of commercially available activated carbon norit row 0.8 supra with thermal treatment for phenol removal. **Journal of Environmental Protection Science**, v.1, p 62-74, 2007.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 3, p.477-486, 2011.

COUTINHO, F. M. B.; APONTE, M. L.; BARBOSA, C. C. R.; COSTA, V. G.; LACHTER, E. R.; TABAK, D. Resinas Sulfônicas: Síntese, Caracterização e Avaliação em Reações de Alquilação. **Polímeros**. v.13, n.3, 2003.

DALAI, A. K.; JACOBSON, K.; GOPINATH, R.M.; MEHER, C. L. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: environmental**, n.85, 2008.

DANTAS, M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS, A. K.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Evaluation of the oxidativestability of corn biodiesel. **Fuel (Guildford)**, v. 90, p. 773-778, 2011.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. Dissertação Mestrado em Engenharia Mecânica - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, São Paulo, 2010.

DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y.; LIU, J. Biodiesel production using a membrane reactor. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 3, p. 639-647, 2007.

EHIMEN, E. A.; SUN, Z. F.; CARRINGTON, C. G.; Variables affecting the in situ Transesterification of microalgae lipids. **Fuel**, Vol. 89, p. 677–684, 2010.

ENWEREMADU 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.3, p. 2205–2224. 2009.

FACCINI C. S.; DA CUNHA M. E.; MORAES M. S. A.; KRAUSE L. C.; MANIQUE C. M.; RODRIGUES M. R. A.; BENVENUTTI E. V.; CARAMÃO E. B. Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. **Journal of the Brazilian chemical society**, Vol.22, No. 3, 558-563, 2011.

FAN, G.; LIAO, C.; FANG, T.; LUO, S.; SONG, G. Amberlyst 15 as a new and reusable catalyst for the conversion of cellulose into cellulose acetate. **Carbohydrate Polymers**. N. 112. P. 203–209. 2014.

FACCINI, C. S. **Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja**. Dissertação Mestrado em Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.  
FANGRUI MA, M. A. H. Biodiesel production: a review. *Bio-resource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.



FURUTA, S., MATSUHASHI, H., ARATA, K. Catalytic action of sulfated tin oxide for etherification and esterification in comparison with sulfated zirconia. In: **Applied Catalysis A: General**, v. 269, Issues 1-2, pg. 187-191, 2004.

GAN, S.; NG, H. K.; CHAN, P. H.; LEONG, F. L. Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 67–72, 2012.

GARCIA, C. M.; **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas – SP, 2006.

GAUDEN, P. A.; SZMECHTIG-GAUDEN, E.; RYCHLICKI, G.; DUBER, S.; GARBACZ, J.K.; BUCZKOWSKI, R. Changes of the porous structure of activated carbons applied in a filter bed pilot operation, **Journal of Colloid and Interface Science**, 295, p.327-347, 2006.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NÓBREGA, R. Processos de separação com membranas. **E-papers**, Rio de Janeiro, 2006.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl from lipids. **Lab. Pract**, v.22, p.474-476. 1973.

HELWANI, Z.; OTHMAN M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, C. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**. v. 90. p. 1502–1514, 2009.

HIANE, P. A.; FILHO, M. M. R.; RAMOS, M. I. L.; MACEDO, M. L. R. Óleo da polpa e amêndoa de bocaiúva, *acrocomia aculeata* (jacq.) lodd. Caracterização e composição em ácido graxos. **Braz. J. Food Technol.**, v.8, n.3, p. 256-259, jul./set. 2005.

ISLAM, M.; BEG, M. R. . The fuel properties of pyrolysis liquid derived from urban solid wastes in Bangladesh. **Bioresource Technology** , v. 92, n. 2, p. 181-186, 2004.

JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **Vogel Análise Química Quantitativa**. 5a edicao Editora LTC. 712 p., 1992.

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. **Chem Eng J.** n. 116., p. 61–66, 2006.

KIM, J.; WU, S. H.; PENDLETON, P. Effect of surface properties of activated carbons on surfactant adsorption kinetics. **Korean J. Chem. Eng.**, v.22, n.5, p.705-711, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. 1. ed. [S.l.]: Edgard Blücher, 2006.

KROUMOV, A. D.; MÓDENES, A. N.; WENZEL, B. M. **Desenvolvimento de um modelo da cinética enzimática da transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel**. Acta Sci. Technol. Maringá, v. 29, n. 1, p. 9-16, 2007.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil — an economical source for biodiesel: a review. **Ind Eng Chem Res.** n. 45., p. 2901–2913, 2006.

LAM, M. K.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances.** n. 28., p.500–518, 2010.

LIM, S.; HOONG, S. S.; TEONG, L. K.; BHATIA, S. Supercritical fluid reactive extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with methanol: A novel biodiesel production method. **Bioresource Techn.**, v. 101, p.7169-7172, 2010.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR., J. G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 245, n. 1-2, p. 132-140, 2006.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, Vol 32, No. 6, 1596-1608. 2009.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004.

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN JR., J. G.; BRUCE, D. A.; LOTERO, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, p. 97–105. 2005.

LORENZI, G. M. A. C.; NEGRELLE, R. R. B. *Acrocomia aculeata* (JACQ.) LODD. EX MART.: Aspectos Ecológicos, Usos e Potencialidades. **Visão Acadêmica**, v. 7, n. 1, p. 1-12, 2006.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN JR, J.G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.44, p.5353–5363, 2005.

MA, F.; HANNA, M. A.; Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1–15, 1999.

MARCHETTI, J.; MIGUEL, V.; ERRAZU, A. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300-1311, 2007.

Maria José Fernandes Sampaio. **Produção de Biodiesel por Catálise Heterogênea**. Instituto Politécnico de Braga. Dissertação. Braga. 2008.

MEHER, L.; VIDYASAGAR, D.; NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification, a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MEKHILEF, S.; SIGA, S.; SAIDUR, R. A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 1937-1949, 2011.

MELERO, J. A.; BAUTISTA, L. F.; MORALES, G.; IGLESIAS, J.; BRIONES, D. Biodiesel production with heterogeneous sulfonic acid-functionalized mesostructured catalysts, **Energy & Fuels**, v.23, p. 539–547. 2009.

MELO, P. G. **Produção e caracterização de biodieseis obtidos a partir da oleagosa Macaúba (Acrocomia aculeata)**. Uberlândia. Universidade Federal de Uberlândia, Tese (Mestrado em Engenharia Química). 2012.

MELO, P. G.; PORTELA, F. M.; SANTOS, D. Q.; TERRONES, M. G. Produção de biodiesel etílico e metílico a partir de Macaúba. **XIII Seminário de iniciação científica**. Universidade Federal de Uberlândia. 2010.

MODROGAN, E.; VALKENBERG, M. H.; HOELDERICH, W. F. Phenol alkylation with isobutene — influence of heterogeneous Lewis and/or Brønsted acid sites. **Journal of Catalysis**; v. 261(2), p. 177-187. 2009.

NAM, C. M.; LEE, J. S.; KIM, Y. G. Zirconium phosphonates layered structure catalysts with organic acid pendants. Preparation and physical properties. **Korean J. of Chem. Eng.**, 10(2), p.93-99, 1993.

NGAMLERDPOKINA, K.; KUMJADPAIA, S.; CHATANONA, P.; TUNGMANEEA, NI, J.; MEUNIER, F.C.; Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. **Applied Catalysis A: General**. v. 333, n. 1., p. 122-130, 2007.

NUCCI, S. M.; AZEVEDO-FILHO, J. A.; COLOMBO, C. A.; PRIOLLI, R. H. G.; COELHO, R. M.; MATA, T. L.; ZUCCHI, M. I. Development and characterization of microsatellites markers from the macaw. **Molecular Ecology Resources (Online)** v. 8, p. 224-226, 2008.

OZBAY, N.; OKTAR, N.; TAPAN, N. A. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins. **Fuel**, v. 87, p. 1789-1798, 2008.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel. Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado**. 1. ed. Fortaleza: Tecbio. p. 1-57. 2003.

Padula, A. D.; Santos, M. S.; Ferreira, L.; Borenstein, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energy Policy**. V.44. p. 395–405. 2012.

PARK, J.Y.; KIM, D.K.; LEE, J.S. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 562-565, 2010.

PETCHMALA, A.; LAOSIRIPOJANA, N.; JONGSOMJIT, B.; GOTO M.; PANPRANOT, J.; MEKASUWAN-DUMRONG, O. Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near- and super-critical methanol with  $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$  catalysts. **Fuel**,; v.89, p.2387–3239. 2010.

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 2, p. 91-101, 1998.

QUANTACHROME INSTRUMENTS, User Manual, Nova series windows-based operating and data analysis software, **Nova win**, 2002.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova** , v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 31, p. 28-37, 2003.

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

RATHMANN, R.; BENEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; PADULA, A. D. Biodiesel: Uma Alternativa Estratégica na Matriz Energética Brasileira?. **II Seminário de Gestão de Negócios**, II Seminário de Gestão de Negócios, Curitiba, v. 1, 2005.

RODRIGUES JR., J. A.; CARDOSO, F. P.; LACHTER, E. R.; ESTEVÃO, L. R. M.; LIMA, E.; NASCIMENTO, R. S. V. Correlating chemical structure and physical properties of vegetable oil esters, **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 83, p. 353–357. 2006.

ROLIM, A. A. B. Óleos vegetais: usos gerais. **Informe Agropecuário**; v. 7, n. 82, p. 17-22, 1981.

RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, John Wiley & Sons, New York, 1984

SALEH, J.; TREMBLAY, A.Y.; DUBÉ, M. A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. **Fuel**, v. 89, p.2260-2266, 2010.

SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERJEE, S.; AIKAT, K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **West Bengal**, India. 2011.

SCHUCHARDT, U; SERCHELIA, R; VARGAS, R, M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998.

SERIO, M. D.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production, **Energy & Fuels**, v. 22, p.207–217, 2008.

SHU, Q.; GAO, J.; NAWAZ, Z.; LIAO, Y.; WANG, D.; WANG, J. Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst. **Applied Energy**, v.87, p. 2589–96. 2010.

SILVA, G. C. R.; ANDRADE, M. H. C. Development and simulation of a new oil extraction process from fruit of macauba palm tree. **J. of Food Process Eng.** v. 36, p.134–145, 2011.

SILVA, I. C. C. **Uso de processos combinados para aumento do rendimento da extração e da qualidade do óleo de Macaúba.** Dissertação Mestrado. UFRJ. Rio de Janeiro, 2009.

SON, S. M.; KIMURA, H.; KUSAKABE, K. Esterification of oleic acid in a three-phase, fixed-bed reactor packed with a cation exchange resin catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2130–2132, 2011.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuel. **Renew Sust Oil Energy Rev**, v. 4, p. 111-133, 1999.

SUAREZ, P. A. Z.; PLENTZ, S. M.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleo chemistry. **Quim Nova**. N. 30. P. 667–676, 2007.

TALUKDER, M .M. R.; WU, J. C.; CHUA, L. P. L. Conversion of waste cooking oil to biodiesel via enzymatic hydrolysis followed by chemical esterification. **Energy & Fuels**, v. 24, p 2016–2019, 2010.

TALUKDER, M. M. R.; WU, J. C.; LAU, S. K.; CUI, L. C.; SHIMIN G.; LIM, A. Comparison of Novozym 435 and Amberlyst 15 as Heterogeneous Catalyst for Production of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 1-4, 2008.

TESSER, R.; CASALE, L.; VERDE, D.; DI SERIO, M.; SANTACESARIA, E. Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 539-550, 2010.

TWIDELL, J.; WEIR, T. Renewable Energy Resources. **Taylor & Francis**. p. 1-5. 1986.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v.86, p. 1097-1107, 2005.

VASQUES, E. D. C.; TAVARES, C. R. G.; YAMAMOTO, C. I.; MAFRA, M. R.; MAFRA, L. I. Adsorption of glycerol, monoglycerides and diglycerides present in biodiesel produced from soybean oil. **Environmental Technology (United Kingdom)** v. 34, p.2361-2369, 2013.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. Ácidos Graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação. **Ed. Varela**, São Paulo, 120p. 2006.

VÖLZ, M. D. A.; POZZEBON, A. G.; OLIVEIRA, G. L.; D'OCA, M. G. M.; VILLARARREYES, J. A. M. Comportamento da esterificação de ácidos graxos livres óleo de soja. **XII Congresso Latinoamericano de Óleos e Gorduras**, 2000.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; XUE, F.; TANG, S. Comparison of two different process to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, n. 1-2, p. 107-112, 2006.

www.anp.gov.br (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) Disponível em: <www.anp.gov.br/>. Acesso em: 2 maio 2014.

YADAV, G. D.; THATHAGAR, M. B. Esterification of maleic acid with ethanol over cation- exchange resin catalysts. **Reactive and Functional Polymers**. v. 52, p. 99–110. 2002.

YAN, F.; YUAN, Z.; LU, P.; LUO, W.; YANG, L.; DENG, L. Fe–Zn double-metal cyanide com- plexes catalyzed biodiesel production from high-acid-value oil. **Renewable Energy**, v.36, p.2026–31. 2011.

ZHANG, J.; CHEN, S.; YANG, R.; YAN, Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst, **Fuel**, v. 89, n.10, p. 2939-2944, 2010.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**. 2003.