UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Darlis Adriana Varón Cárdenas

PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE MACAUBA (*Acrocomia aculeata*) VIA HIDROESTERIFICAÇÃO

Rio de Janeiro – RJ/Brasil

Julho de 2013

Darlis Adriana Varón Cárdenas

PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE MACAUBA (*Acrocomia aculeata*) VIA HIDROESTERIFICAÇÃO

Dissertação de mestrado submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Orientadores:

Dr. Donato A. Gomes Aranda

Dra. Yordanka Reyes Cruz

Rio de Janeiro – RJ/Brasil

Julho de 2013

Cárdenas, Darlis Adriana Varón.
Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) via hidroesterificação / Darlis Adriana Varón Cárdenas-Rio de Janeiro, 2013.
xxi, 184 f.: il.; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores: Donato A. Gomes Aranda e Yordanka Reyes Cruz.

1. Biodiesel. 2. Óleo de macaúba. 3. Hidroesterificação. 4. Catalisadores heterogêneos. I. Aranda, Donato Alexandre Gomes (Orient.). II. Cruz, Yordanka Reyes (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. IV. Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) via hidroesterificação.

Darlis Adriana Varón Cárdenas

PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE MACAUBA (*Acrocomia aculeata*) VIA HIDROESTERIFICAÇÃO

Dissertação de mestrado submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda — Orientador

Dra. Yordanka Reyes Cruz — Orientador

Prof. Dra. Suely Pereira Freitas

Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti

Dr. Robson de Souza Monteiro

Rio de Janeiro – RJ/Brasil

Julho de 2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas que sabem o valor que ele representa. Aos meus pais, Luz Marina Cárdenas e Anastácio Varón (*in memoriam*), pelo amor constante, educação e paciência dedicada a mim, aos meus irmãos e irmãs pelo apoio, companheirismo e contribuições, por me ensinarem a arte do respeito, superação e humildade. Aos meus amigos, que me incentivaram e me deram muita força para nunca desistir dos meus objetivos. E a todos meus novos amigos que me fizeram sentir em casa quando cheguei a este país.

AGRADECIMENTOS

À Deus que me conduziu e deu forças para concluir meu trabalho.

Ao meu orientador Donato Aranda pelo apoio, pela oportunidade e principalmente pela confiança depositada em mim ao longo deste trabalho.

A minha orientadora Yordanka Reyes, pelo apoio técnico e muitas vezes emocional nos momentos difíceis. Pela paciência, confiança, carinho, e amizade demonstrada a mim. Pela imensa ajuda no início, meio e fim dessa dissertação.

Aos membros da banca Dr. Robson Monteiro, Dr. Eduardo Cavalcanti e a Professora Suely Freitas pelas sugestões e comentários feitos na defensa de mestrado.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM pelo fornecimento do ácido nióbico utilizado neste trabalho.

Ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear e Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química, pela realização dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear e Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Ao CENPES-Petrobras pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT) da COPPE/UFRJ pela realização das análises de Dessorção a Temperatura Programada de Amônia.

Ao Laboratório de Termoanálise e Reologia. Em especial: À Professora Verônica Calado pelas discussões e grande apoio no planejamento estatístico, Felipe e Renata pela ajuda e amizade. A Rosana pela simpatia e ajuda nas análises de termogravimetria.

Ao LABTECH – Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio pelos difratogramas de raios-X, em especial: Pablo Vinicio Tuza pelo apoio, profissionalismo e amizade.

Aos amigos, colegas e técnicos do GREENTEC – Laboratório de Tecnologias Verdes, por terem me acolhido, em especial: Cristiane, Gisel, Ana Paula, Carolina, Laiza, Mariana e Rene.

A Jocarla Rogerio e Lucas Paz, pessoas excepcionais e que se tornaram amigos para sempre.

Aos amigos do DOPOLAB – Laboratório de Desenvolvimento e Otimização de Processos Orgânicos, em especial: Eduardo Ferreira (Dudu!) e Caio Pessanha pela ajuda indubitável, conversas divertidas e cafés compartilhados.

A meu amigo Ivan pela companhia agradável e alegre, pela ajuda e pelas palavras de incentivo na etapa de conclusão deste trabalho.

A minha amiga Rochanne de Miranda, por estar sempre pronta para me ouvir nas horas difíceis, e por me receber tão bem na sua casa.

Meu agradecimento especial ao estimável amigo e colega Josué Sebastian Bello pela amizade, ajuda, e principalmente por me proporcionar o privilégio de compartilhar seus conhecimentos comigo.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

“Imaginação é mais importante do que conhecimento. Conhecimento é limitado.
Imaginação abrange o mundo”

Albert Einstein

RESUMO

CÁRDENAS, Darlis Adriana Varón. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*acrocomia aculeata*) via hidroesterificação**. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica)- Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Mais de 80% do custo final de produção do biodiesel é decorrente da matéria prima. A macaúba, oleaginosa de elevada produtividade (4 toneladas de óleo por hectare), torna-se uma excelente fonte de matéria prima. Entretanto, o óleo da polpa (rico em ácido oléico) geralmente tem uma alta acidez, dificultando seu processamento pela rota convencional de transesterificação. No intuito de viabilizar a utilização comercial da macaúba e torná-la uma espécie realmente atrativa, o presente trabalho teve como objetivo a produção de biodiesel a partir do óleo da polpa de macaúba, utilizando a tecnologia de hidroesterificação e os catalisadores ácidos heterogêneos: zeólita H-USY (CVB760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). A nióbia fosfatada foi preparada por impregnação úmida do ácido nióbico com uma solução aquosa 1 M de H_3PO_4, com posterior calcinação por 3 h a 300°C (10° C min^{-1}). A zeólita comercial H-USY foi calcinada a 450°C por 5 h (5° C min^{-1}). Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica por varredura (MEV) e área superficial específica (BET) e a acidez foi determinada por dessorção à temperatura programada (TPD) de amônia. Os mesmos foram testados nas reações de hidrólise e esterificação em um reator Parr®, com sistema batelada simples. Na etapa de hidrólise, foi empregado um planejamento composto central (CCD). A variável que apresentou maior influência foi a concentração de catalisador quando se utilizou a zeólita H-USY e a temperatura para a nióbia fosfatada. O estudo cinético, realizado na melhor condição reacional (razão molar água:óleo de 9:1, 24% de catalisador a

300ºC, 700 rpm, 2 h), demostrou que a nióbia fosfatada foi o catalisador que apresentou maior atividade para converter os triglicerídeos do óleo de macaúba em ácidos graxos (em torno de 84%), em 15 minutos de reação. Na etapa de esterificação, foi utilizado um planejamento fatorial para a zeólita H-USY e um planejamento composto central para a nióbia fosfatada. A variável que apresentou maior influência foi a interação da temperatura com a concentração de catalisador quando se utilizou a zeólita H-USY e a temperatura para a nióbia fosfatada. O teor de ésteres metílicos de ácidos graxos produzidos foi determinado de acordo com a norma EN14103, por cromatografia gasosa. O estudo cinético, realizado na melhor condição reacional para a zeólita H-USY (razão molar metanol:ácido graxo de 3:1, com 19% de catalisador a 150ºC, 500 rpm, 60 min) e para a nióbia fosfatada (razão molar metanol:ácido graxo de 3,3:1, com 24% de catalisador a 217ºC, 500 rpm, 90 min), demonstrou que a zeólita H-USY foi o catalisador mais ativo, na conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos (em torno de 80%), em 30 minutos de reação. Os biodieseis metílicos de macaúba produzidos cumpriram com as especificações de qualidade estabelecidas na Resolução ANP Nº 14/2012, com exceção dos índices de estabilidade à oxidação e teor de ésteres. Não entanto, a estabilidade à oxidação pode ser aumentada pela adição de antioxidantes e maiores conversões de ésteres podem ser atingidas utilizando um processo continuo.

Palavras-chave: Biodiesel. Macaúba. Hidroesterificação. Catalisadores heterogêneos.

ABSTRACT

CÁRDENAS, Darlis Adriana Varón. **Biodiesel production oil macaúba (*Acrocomia aculeata*) by hydroesterification**. Rio de Janeiro, 2013. Thesis (Master´s degree in Biofuels and Petrochemical Engineering – Chemical School, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Over 80% of the cost of biodiesel production is due to the raw material. The macauba oilseed providing high productivity (4 tons of oil per hectare), it becomes an excellent source of raw material. However, the pulp oil (rich in oleic acid) usually has a high acidity, unsuitable for conventional biodiesel production route (transesterification). In order to facilitate the commercial use of macauba and to make it very attractive specie, the present work aims at production of biodiesel by Hydroesterification using oil pulp macauba and heterogeneous acid catalysts: H-USY zeolite (CVB760) and niobium phosphate (H_3PO_4/Nb_2O_5). The niobium phosphate was prepared by impregnation of niobic acid with aqueous solution of H_3PO_4 (1M) and after calcined for 3 h at 300 °C (10 °C min^{-1}). The commercial H-USY zeolite was calcined at 450 °C for 5 h (5 °C min^{-1}). The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscopy (SEM) and specific surface area (BET) and acidity property was determined by Temperature-programmed Desorption (TPD) of ammonia. They were tested in the both reactions of hydrolysis and esterification in batch reactor from Parr instruments. In the hydrolysis step, the Central Composite Design (CCD) was employed. The catalyst concentration had the most influence when using H-USY zeolite and the temperature for the niobium phosphate. The kinetic study carried out in the favorable conditions (300 ºC, 24% catalyst, the molar ratio water:oil of 9:1, 700 rpm, 2 h), demonstrated that, the niobium phosphate catalyst showed more activity in hydrolyzing the macauba oil reaching 84% of conversion of fatty acids after 15 min of reaction. On the other hand in the esterification step, the factorial design we used to the H-USY zeolite and the CCD for the niobium phosphate.

The interaction of temperature with the catalyst concentration had the most influence when using H-USY zeolite and the temperature for the niobium phosphate. The total fatty acid methyl esters (FAME) produced was determined according to EN14103 by gas chromatography. The kinetic study carried out in the favorable conditions for H-USY zeolite (150 ºC, 19% catalyst, the molar ratio methanol:fatty acid of 3:1, 500 rpm, 1 h) and niobium

phosphate (217 ºC, 24% catalyst, the molar ratio methanol:fatty acid of 3,3:1, 500 rpm, 90 min), demonstrated that, the H-USY zeolite catalyst showed more activity in esterification reaching 80% of conversion FAME after 30 min of reaction. The parameters of the quality of the biodiesel produced was satisfied, in accordance with the ANP resolution (ANP Nº 14/2012 Resolution), with the exception of the oxidative stability index and ester content. But, adding antioxidants can enhance the oxidative stability and high yields of FAME can be achieved by continuous process (multi-step).

Keywords: Biodiesel. Macauba. Hydroesterification. Heterogeneous catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Distribuição das principais oleaginosas cultivadas no Brasil por região. 23

Figura 3.1. Foto da palmeira macaúba e dos seus frutos ainda nos cachos. 30

Figura 3.2. Composição do fruto da macaúba 31

Figura 3.3. Frutos da macaúba, nos diferentes estádios de maturação. 32

Figura 3.4. Fluxograma de extração industrial dos óleos da polpa e amêndoa de macaúba. ... 33

Figura 3.5. Óleo da amêndoa e da polpa de macaúba. 34

Figura 3.6. Evolução do uso do biodiesel na matriz energética brasileira. 38

Figura 3.7. Conteúdo de ácidos graxos saturados das diversas matérias-primas do biodiesel. 42

Figura 3.8. Etapas do processo de hidroesterificação. (a) Hidrólise dos triacilgliceróis e; (b) esterificação dos ácidos graxos. 44

Figura 3.9. Fluxograma simplificado do processo de hidroesterificação de materiais graxos de elevada acidez. 45

Figura 3.10. Avanço da reação de hidrólise do óleo de canola com água supercrítica a 20 MPa (razão volumétrica água:óleo: 1:1). 46

Figura 3.11. Reação de esterificação de ácidos graxos. 48

Figura 3.12. Mecanismo proposto para a atuação de um catalisador ácido em meio heterogêneo na esterificação de ácidos graxos. 49

Figura 3.13. Reação de transesterificação de óleos e gorduras. 50

Figura 3.14. Reação de saponificação de um ácido graxo na presença de um catalisador básico em meio etanólico. 51

Figura 3.15. Esquema simplificado do novo processo heterogêneo Esterfif-HTM. 52

Figura 3.16. Sítios ácidos em zeólitas 59

Figura 3.17. Representação simplificada da estrutura da zeólita na sua forma (a) protônica e

(b) sódica. 59

Figura 3.18. Unidade estrutural básica, estrutura microporosa e dimensões de poros das zeólitas X e Y. 61

Figura 3.19. Formação da zeólita Y a partir de tetraedros TO_4 e corte da estrutura mostrando as diferentes cavidades ligadas por anéis de 6 e 12 oxigênios. 61

Figura 3.20. Espécie polimérica de alumínio, insolúvel em agua, formada a partir do processo de ultraestabilização da zeólita amoniacal Y..... 63

Figura 3.21. Representação da estrutura do óxido de nióbio. 64

Figura 3.22. Polimorfismo do Nb_2O_5..... 65

Figura 3.23. Representação da estrutura possível do ácido nióbico (óxido de nióbio hidratado). 66

Figura 3.24. Superfície do óxido de nióbio mostrando a vacância do oxigênio..... 67

Figura 3.25. Planejamento composto central para três fatores..... 73

Figura 4.1. Mapa da região produtora do óleo de macaúba usado neste trabalho..... 76

Figura 4.2. Fluxograma simplificado do processo industrial para produção de óleo da polpa de macaúba via prensagem a frio (continuo). 77

Figura 4.3. Reator autoclave..... 89

Figura 4.4. Esquema representativo do processo utilizado para a obtenção dos ácidos graxos. 90

Figura 4.5. Etapas de obtenção dos ácidos graxos com a utilização da zeólita H-USY (CBV760). 90

Figura 4.6. Etapas de obtenção dos ácidos graxos com a utilização da nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). 91

Figura 4.7. (a) Alíquota tomada durante uma reação de hidrólise e (b) Alíquotas filtradas, lavadas e secas em estufa a 110°C..... 92

Figura 4.8. Amostras dos ácidos graxos produzidos, através da hidrólise sobre os catalisadores

heterogêneos, coletados e homogeneizados antes da purificação. 92

Figura 4.9. Etapas de purificação dos ácidos graxos empregando a destilação à vácuo. 93

Figura 4.10. Esquema do processo utilizado para a obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel)..... 96

Figura 4.11. Etapas de obtenção dos ésteres metílicos com a utilização da zeólita H-USY (CBV760). 96

Figura 4.12. Etapas de obtenção dos ésteres metílicos com a utilização da nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). 96

Figura 4.13. Representação das amostras de: (a) ácidos graxos não purificados, (b) Ácidos graxos purificados e (c) biodiesel metílico de macaúba empregando-se a zeólita H-USY (catalisador 1) e o nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5 (catalisador 2). 98

Figura 5.1. Curvas TGA dos catalisadores zeólita H-USY e nióbia fosfatada..... 103

Figura 5.2. Difratograma da zeólita H-USY (CBV760) sem calcinar e calcinada a 450°C/5h. 104

Figura 5.3. Difratograma do nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) sem calcinar e calcinado a 300°C/3h..... 104

Figura 5.4. Micrografia eletrônica de varredura (esquerda) e espectro de EDXS (direita) para a área analisada do H_3PO_4/Nb_2O_5..... 105

Figura 5.5. Micrografias eletrônicas de varredura (esquerda) e espectros de EDXS (direita) para a área analisada do H_3PO_4/Nb_2O_5 (a) após uso na reação de hidrólise e (b) após uso na reação de esterificação. 105

Figura 5.6. Micrografia eletrônica de varredura (esquerda) e espectro de EDXS (direita) para a área analisada da zeólita H-USY CBV760..... 106

Figura 5.7.Micrografias eletrônicas de varredura (esquerda) e espectro de EDXS (direita) para a área analisada da zeólita CBV760 (a) após uso na reação de hidrólise e (b) após uso na reação de esterificação. 106

Figura 5.8. Isoterma de adsorção-dessorção da zeólita H-USY (CBV760)..... 107

Figura 5.9. Distribuição de poros da zeólita H-USY (CBV760), obtidas por volumetria de nitrogênio..... 108

Figura 5.10. Comparação entre a isoterma de adsorção-dessorção do ácido nióbico ($Nb_2O_5.nH_2O$) e a do nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). 108

Figura 5.11. Comparação entre as distribuições de poros do ácido nióbico ($Nb_2O_5.nH_2O$) e as do nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). 109

Figura 5.12. Perfis de TPD-NH_3 dos catalisadores zeólita CBV760 e nióbia fosfatada..... 110

Figura 5.13. Deconvolução do perfil de TPD-NH_3 do catalisador zeólita CBV760. 112

Figura 5.14. Deconvolução do perfil de TPD-NH_3 do catalisador nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5. 112

Figura 5.15. Cromatograma representativo dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no óleo da polpa de macaúba obtido pelo método de Hartman e Lago. 114

Figura 5.16. Espectro infravermelho do óleo de macaúba. 116

Figura 5.17. Espectro de RMN ^1H do óleo de macaúba. 117

Figura 5.18. Gráfico de Pareto para a conversão de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se os catalisadores (a) zeólita CBV760 e (b) H_3PO_4/Nb_2O_5. 121

Figura 5.19. Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a conversão de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se os catalisadores (a) zeólita CBV760 e (b) nióbia fosfatada. 123

Figura 5.20. Superfícies de respostas e curvas de contorno em função da conversão de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se a zeólita CBV760, para (a) Catalisador e Razão Molar água:óleo; (b) Catalisador e Temperatura; e (c) Temperatura e Razão Molar água:óleo 125

Figura 5.21. Superfícies de respostas e curvas de contorno em função da conversão de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se o nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), para (a) Catalisador e Razão Molar água:óleo; (b) Temperatura e Razão Molar água:óleo; e (c) Temperatura e Catalisador..... 126

Figura 5.22. Gráfico de Pareto para o teor de ésteres do biodiesel metílico de macaúba utilizando-se os catalisadores (a) zeólita CBV760 e (b) H_3PO_4/Nb_2O_5. 130

Figura 5.23. Gráficos da probabilidade normal dos resíduos no experimento para o teor de ésteres do biodiesel metílico de macaúba utilizando-se os catalisadores (a) zeólita CBV760 e (b) nióbia fosfatada. 133

Figura 5.24. Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do teor de ésteres utilizando-se a zeólita CBV760, para (a) Temperatura e Catalisador; (b) Razão Molar metanol:ácido graxo e Temperatura; e (c) Razão Molar metanol:ácido graxo e Catalisador. 134

Figura 5.25. Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do teor de ésteres utilizando-se o nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), para (a) Temperatura e Catalisador; (b) Catalisador e Razão Molar metanol:ácido graxo; e (c) Temperatura e Razão Molar metanol:ácido graxo. 135

Figura 5.26. Conversão de ácidos graxos do óleo de macaúba em função do tempo a 300°C. Razão molar água:óleo de 9:1: -■- não catalítica; -●- 7 g catalisador zeólita H-USY (CBV760); -▲-7 g catalisador H_3PO_4/Nb_2O_5 137

Figura 5.27. Representação da reação de hidrólise do óleo de macaúba catalisada por a nióbia fosfatada. 138

Figura 5.28. Representação da reação de hidrólise do óleo de macaúba catalisada por a zeólita H-USY (CBV760). 138

Figura 5.29. Conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de macaúba (biodiesel) em função do tempo. Razão molar metanol:ácido graxo de 3,3:1 a 217°C: -■- não catalítica; -▲- 6 g catalisador H_3PO_4/Nb_2O_5; Razão molar metanol:ácido graxo de 3:1 a 150°C: -●- 4 g catalisador zeólita H-USY (CBV760)..... 140

Figura 5.30. Esquema de intermediários na reação de esterificação catalisada por sítios ácidos de Brönsted da zeólita H-USY (CBV760). 141

Figura 5.31. Esquema de intermediários na reação de esterificação catalisada por sítios ácidos de Lewis da nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). 142

Figura 5.32. Cromatogramas representativos dos ácidos graxos purificados obtidos da hidrólise na melhor condição reacional: (a) não catalítica (90 minutos) e empregando os catalisadores (b) zeólita H-USY (CBV760) e (c) nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) no tempo de 120 minutos, com previa esterificação pelo método de Hartman e Lago. 145

Figura 5.32. Cromatogramas representativos dos triglicerídeos nas amostras de ácidos graxos purificados e esterificados obtidos da hidrólise na melhor condição reacional (a) não catalítica (90 minutos) e empregando os catalisadores (b) zeólita H-USY (CBV760) e (c) nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) no tempo de 120 minutos. 146

Figura 5.33. Regiões ampliadas do cromatograma para os triglicerídeos nas amostras de ácidos graxos purificados e esterificados obtidos da hidrólise na melhor condição reacional (a) não catalítica (90 minutos) e empregando os catalisadores (b) zeólita H-USY (CBV760) e (c) nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) no tempo de 120 minutos..... 147

Figura 5.34. Comparação entre os espectros de absorção na região do infravermelho, para as amostras de ácidos graxos obtidas nas reações de hidrólise nos tempos de 60 e 120 minutos, empregando os catalisadores: a) zeólita H-USY (CBV760) e b) nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). 148

Figura 5.35.Comparação entre os espectros de absorção na região do infravermelho, para as amostras de ácidos graxos obtidas nas reações de hidrólise não catalítica nos tempos de 60 e 90 minutos. 149

Figura 5.36. Cromatogramas representativos dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel de macaúba obtidos da esterificação na melhor condição reacional: (a) não catalítica (120 minutos) e empregando os catalisadores (b) zeólita H-USY (CBV760), no tempo de 60 minutos e (c) nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), no tempo de 120 minutos..... 152

Figura 5.37. Comparação entre os espectros de absorção na região do infravermelho, para os biodieseis metílicos de macaúba obtidos nas reações de esterificação, empregando os catalisadores zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). 154

Figura 5.38. Espectro de RMN ^1H dos biodieseis metílicos de macaúba em $CDCl_3$, obtidos nas reações de esterificação, empregando os catalisadores zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). 155

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Características físico-químicas do óleo da polpa de macaúba. 34

Tabela 3.2. Composição média em ácidos graxos da macaúba. 35

Tabela 3.3. Especificação do biodiesel 37

Tabela 3.4. Capacidade instalada de produção de biodiesel no Brasil em 2011. 39

Tabela 3.5. Relação entre a produtividade e a produção média anual de óleos. 40

Tabela 3.6. Relação dos principais catalisadores ácidos e básicos utilizados na produção de biodiesel. 54

Tabela 3.7. Características dos poros de algumas peneiras moleculares 57

Tabela 3.8. Composição e propriedades de zeólitas e análogos. 58

Tabela 3.9. Espécies de nióbio aquoso na faixa de pH de 14,5 a 0,55. 66

Tabela 4.1. Níveis para o planejamento composto central-Processo de Hidrólise. 87

Tabela 4.2. Níveis para o planejamento fatorial 2^3-Processo de Esterificação. 88

Tabela 4.3. Níveis para o planejamento composto central-Processo de Esterificação. 88

Tabela 5.1. FRX dos catalisadores zeólita, ácido nióbico e nióbia fosfatada. 102

Tabela 5.2. Propriedades texturais dos catalisadores a partir das isotermas de adsorção de N_2. 109

Tabela 5.3. Densidade dos sítios ácidos e temperatura máxima de amônia dessorvida. 112

Tabela 5.4. Caracterizações físico-químicas do óleo da polpa de macaúba. 113

Tabela 5.5. Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de macaúba em porcentual relativo ao total de ácidos graxos*. 115

Tabela 5.6. Valores de absorção no infravermelho do óleo de macaúba. 116

Tabela 5.7. Matriz de Planejamento Composto Central para a hidrólise de óleo de macaúba utilizando-se a zeólita H-USY (CBV760). 118

Tabela 5.8. Matriz de Planejamento Composto Central para a hidrólise de óleo de macaúba utilizando-se a nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). 119

Tabela 5.9. Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para a conversão (%) de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se a zeólita CBV760 (Catalisador 1). 119

Tabela 5.10. Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para a conversão (%) de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se o nióbia fosfatada (Catalisador 2)..... 120

Tabela 5.11. Coeficientes de Regressão para a conversão (%) de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se a zeólita CBV760 (Catalisador 1). 121

Tabela 5.12. Coeficientes de Regressão para a conversão (%) de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se o nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5 (Catalisador 2). 122

Tabela 5.13. Análise de variância do modelo conversão de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se a zeólita CBV760 (Catalisador 1). 122

Tabela 5.14. Análise de variância do modelo conversão de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se o nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5 (Catalisador 2). 123

Tabela 5.15. Equações de regressão para as reações de hidrólises do óleo de macaúba. 124

Tabela 5.16. Matriz de Planejamento Fatorial para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se o catalisador zeólita H-USY (CBV760)..... 128

Tabela 5.17. Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para o teor de ésteres (%) de biodiesel metílico do óleo de macaúba utilizando-se o zeólita CBV760 (catalisador 1). 128

Tabela 5.18. Matriz de Planejamento Composto Central para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5)..... 129

Tabela 5.19. Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para o teor de ésteres (%) de biodiesel metílico do óleo de macaúba utilizando-se a nióbia fosfatada (catalisador 2). 130

Tabela 5.20. Coeficientes de regressão para o teor de ésteres de biodiesel metílico de macaúba utilizando-se a zeólita CBV760 (Catalisador 1). 131

Tabela 5.21. Coeficientes de regressão para o teor de ésteres de biodiesel metílico de macaúba utilizando-se a nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5 (Catalisador 2). 131

Tabela 5.22. Análise de Variância do modelo teor de ésteres de biodiesel metílico de macaúba utilizando-se a zeólita CBV760 (Catalisador 1). 132

Tabela 5.23. Análise de Variância do modelo teor de ésteres de biodiesel metílico de macaúba utilizando-se a nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5 (Catalisador 2). 132

Tabela 5.24. Equações de regressão linear múltipla ajustado para as reações de esterificação dos ácidos graxos óleo de macaúba. 133

Tabela 5.25. Resultados experimentais do estudo cinético da reação de hidrólise do óleo de macaúba com o catalisador zeólita H-USY (CBV760). 136

Tabela 5.26. Resultados experimentais do estudo cinético da reação de hidrólise do óleo de macaúba com o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). 136

Tabela 5.27. Resultados experimentais do estudo cinético da reação de hidrólise do óleo de macaúba na ausência de catalisador heterogêneo. 136

Tabela 5.28. Resultados experimentais do estudo cinético da reação de esterificação dos ácidos graxos de óleo de macaúba com o catalisador zeólita H-USY (CBV760) *..... 139

Tabela 5.29. Resultados experimentais do estudo cinético da reação de esterificação dos ácidos graxos de óleo de macaúba com o catalisador nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5*..... 139

Tabela 5.30. Resultados experimentais do estudo cinético da reação de esterificação dos ácidos graxos de óleo de macaúba na ausência de catalisador heterogêneo. Condições: 11 g de metanol anidro; 25 g de ácidos graxos a 217°C; pressão final: 60 psi. 139

Tabela 5.31. Rendimento da purificação dos ácidos graxos destilados ao vácuo. 143

Tabela 5.32.Comparação da composição em ácidos graxos (%) entre o óleo de macaúba preparado pelo método de Hartman e Lago (1973) e as amostras após reações de hidrólise: com aplicação dos catalisadores zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) nos tempos de 60 e 120 min e não ausência de catalisador heterogêneo (90min)*..... 144

Tabela 5.33. Composição em glicerídeos (%) nas amostras de ácidos graxos, purificados e esterificados, obtidos da hidrólise na melhor condição reacional não catalítica (90 minutos) e empregando os catalisadores zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (120 minutos)*. 146

Tabela 5.34. Caracterização do biodiesel metílico obtido por meio da hidroesterificação do óleo de macaúba nas melhores condições reacionais empregando os catalisadores zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). 151

Tabela 5.35. Comparação da composição em ésteres metílicos de ácidos graxos (%) entre os biodieseis de macaúba obtidos da reação não catalítica e empregando os catalisadores zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5)*. 153

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	Ácidos graxos
AGL	Ácidos graxos livres
ANOVA	Análise de variância
ANP	Agencia Nacional de Petróleo
AOAC	Association of Analytical Chemists
ASTM	American Society for Testing Materials
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CFPP	Ponto de entupimento de filtro a frio
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DG	Diglicerídeos
DAG	Diacilgliceróis
DIN	Deutsches Institut für Normung
DRX	Difração de raios-X
EDXS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
EFAl	Alumínio fora da rede
EMAG	Ésteres metílicos de ácidos graxos
EN	Normas europeias
FRX	Fluorescência de raios-X
GC	Cromatografia gasosa
ISO	International Organization for Standardization
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
MAG	Monoacilgliceróis
MG	Monoglicerídeos
MS	Mass Spectrometry
PNPB	Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel
ppm	Partes por milhão
R^2	Coeficiente de determinação
RM	Razão molar
TAG	Triacilgliceróis
TG	Triglicerídeos
TGA	Análise termogravimétrica
TG/DTG	Termigravimetria derivada
USY	Zeólita Ultrastable Y
UBCM	Unidade de Beneficiamento do Coco Macaúba

SUMÁRIO

1. **INTRODUÇÃO** 22

2. **OBJETIVO** 28
2.1 OBJETIVO GERAL 28
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 28

3. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 29
3.1 ÓLEOS E GORDURAS 29
3.2 MACAÚBA 30
3.2.1 Composição do fruto 31
3.2.2 Óleo de macaúba 32
3.2.3 Composição do óleo da macaúba e suas características físico-químicas 34
3.3 O BIODIESEL 35
3.3.1 Definições e considerações gerais 35
3.3.2 Especificação 36
3.3.3 Biodiesel no Brasil 38
3.3.4 Materiais graxos utilizados na síntese do biodiesel 40
3.3.5 Processos de obtenção 42
3.4 CATÁLISE HETEROGÊNEA 51
3.4.1 Catalisadores heterogêneos ácidos 54
3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 70
3.5.1 Planejamento Fatorial 70
3.5.2 Planejamento Composto Central 72

4. **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL** 76
4.1 MATERIA PRIMA 76
4.1.1 Caracterização físico-química 77
4.1.2 Determinação do perfil dos ácidos graxos (%) por cromatografia gasosa 80
4.1.3 Identificação dos ésteres metílicos por espectrometria de massas 81
4.1.4 Cálculo da massa molar média do óleo de macaúba 82
4.1.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho 82
4.1.6. Ressonância magnética nuclear protônica (RMN -^{1}H) 82
4.2 REAGENTES 83
4.3 CATALISADORES 83
4.3.1 Preparo dos catalisadores 83
4.3.2 Caracterização dos catalisadores 83
4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 87
4.4.1 Matriz do planejamento 87
4.5 EXPERIMENTOS DE HIDROESTERIFICAÇÃO 88
4.5.1 Reação de Hidrólise-Obtenção dos ácidos graxos 89
4.5.2 Reação de Esterificação-Obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos 95
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL METÍLICO DE ÓLEO DE MACAÚBA 98
4.6.1 Análises por cromatografia gasosa 98
4.6.2 Análises físico-químicas 100
4.6.3 Análises complementares 101

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 102
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 102
5.1.1 Composição Química 102
5.1.2 Termogravimetria 102
5.1.3 Difratometria de raios-X (DRX) 103
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 104
5.1.5 Análise textural 107
5.1.6 Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de amônia (NH_3) 110
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATERIA PRIMA 112
5.2.1 Caracterização Físico-Química 112
5.2.2 Composição Química 113
5.2.3 Análise espectroscópica na região do IV do óleo de macaúba 115
5.2.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN -^{1}H) do óleo de macaúba 116
5.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA 117
5.3.1 Reação de Hidrólise: Planejamento Composto Central 117
5.3.2 Reação de Esterificação: Planejamento fatorial e Composto Central 127
5.4 CINÉTICA DA HIDRÓLISE E ESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MACAUBA 136
5.4.1 Cinética da reação de hidrólise 136
5.4.2 Cinética da reação de esterificação 139
5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS 142
5.5.1 Purificação do concentrado de ácidos graxos 142
5.5.2 Cromatografia gasosa 143
5.5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho 147
5.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL METÍLICO DE MACAÚBA 150
5.6.1 Qualidade do biodiesel produzido 150
5.6.2 Análises espectroscópicas de Infravermelho (IV), e de Ressonância Magnética Nuclear (RMN^{1}H) 154

6. CONCLUSÕES 157

TRABALHOS FUTUROS 159

REFERÊNCIAS 160

APÊNDICES 176

1. INTRODUÇÃO

Devido à escassez, aumento dos custos e problemas de contaminação dos combustíveis fósseis convencionais, nas últimas décadas a demanda por energias renováveis, economicamente viáveis, ambientalmente aceitáveis e amplamente disponíveis tornou-se cada vez maior. Neste cenário, o biodiesel, se apresenta como uma alternativa viável capaz de substituir ao óleo diesel nas aplicações automotivas, além de oferecer vantagens adicionais como o decréscimo de emissão de gases indutores do efeito estufa ao entrar em combustão e compensação da emissão de dióxido de carbono na atmosfera através da fixação do carbono durante o crescimento das oleaginosas que lhe deram origem (LAM et al., 2010; MDCI, 1985; DEMIRBAS, 2009).

A opção preferencial é a produção de oleaginosas exclusivas para a produção industrial de Biodiesel, com destaque para as que possuem potencial para utilização na agricultura familiar, ou seja, as que exijam utilização intensiva de mão-de-obra e que tenham produtividade suficiente para remunerá-la adequadamente, contribuindo para o desenvolvimento econômico regional e para a inclusão social. O Brasil, por apresentar clima tropical e subtropical, é favorecido com uma gama de matérias primas para extração de óleo vegetal tais como baga da mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, grão de soja, nabo forrageiro, e outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas e é atualmente o quarto maior produtor mundial de biodiesel, atrás apenas da Alemanha, Estados Unidos e França.

Além do clima propício, o país possui aproximadamente 90 milhões de hectares de terras disponíveis para o processo produtivo de oleaginosas. Segundo a Embrapa, o Brasil tem grande oportunidade de tornar a agricultura de energia um componente relevante do seu agronegócio (CAMPANHOLA, 2004). Diversos óleos vegetais têm sido testados com sucesso em transesterificações com metanol e etanol para síntese do biodiesel e uma variedade de formas de obtenção do mesmo encontra-se em desenvolvimento (SEBRAE, 2008; ALMEIDA et al., 2008). Contudo, o alto custo da matéria-prima é a variável que mais onera o processo produtivo. Desta forma, processos que possibilitem o uso de materiais graxos alternativos, como os óleos vegetais brutos, borras de refino e óleos utilizados em frituras, são de grande interesse científico e industrial (AMORIM, 2008).

O mapa produzido pelo SEBRAE (Figura 1.1) situa a distribuição de grande parte das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil.

Figura 1.1. Distribuição das principais oleaginosas cultivadas no Brasil por região.

FONTE: SEBRAE, 2008

De acordo com o Plano Nacional de Agroenergia, lançado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, as pesquisas devem buscar novos patamares de rendimento de óleo com maior adensamento energético das espécies oleaginosas, passando do nível atual de 500 a 700 kg de óleo/ha obtido com as culturas tradicionais, em que se tem domínio tecnológico, como soja e mamona, para aproximadamente 5.000 kg de óleo/ha, proporcionando competitividade crescente ao biodiesel e promovendo a segurança energética nacional. Nesta busca de patamares mais elevados de produtividade em termos de quantidade de óleo produzida por hectare, estão sendo estudadas e utilizadas espécies perenes como, por exemplo, as palmeiras oleíferas (dendê, macaúba e buritis) e pinhão manso, de alto rendimento de óleo, com produtividades superiores a 4.000 kg de óleo/ha e adaptadas a condições edafo-climaticas distintas, incluindo biomas diversos, principalmente cerrados, caatinga e floresta amazônica (BHERING, 2009).

A macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood. ex Mart) é uma palmeira arborescente perene, frutífera, nativa de florestas tropicais, tipicamente brasileiras. No Brasil ocorre principalmente nos estados do Ceará, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo e por toda região Sul. Embora esta espécie apresente ampla utilidade, mais recentemente seu fruto tem despertado grande interesse socioeconômico por sua capacidade para a produção de óleo de 6.600 kg de óleo por hectare, alcançando a maior produtividade entre as palmeiras brasileiras, além da capacidade de adaptação a densas populações. Deste modo, a macaúba é muito recomendada como matéria-prima potencial para a produção de biocombustíveis no Brasil (SILVA et al., 2008a; MOTTA et al., 2002; CLEMENT, 2005; LORENZI, 2006; PINTO et al., 2010).

A principal rota comercial de produção industrial do biodiesel é baseada na transesterificação de óleos refinados por catálise alcalina, tais como alcóxidos de sódio e potássio, visto que o processo é relativamente simples de se empregar alcançando-se valores de conversão acima de 95% (MA; HANNA, 1999; LIMA et al., 2007), porém essa rota apresenta alguns problemas associados principalmente na etapa de purificação, gerando perdas de rendimento e geração de resíduos. Ainda, exige matérias-primas de baixa acidez e baixo teor de umidade (semi-refinadas) de forma evitar a formação de produtos saponificados que diminui o rendimento do éster e dificulta consideravelmente a recuperação do glicerol, devido à formação de emulsão, o que restringe o método a uma pequena gama de matérias-primas (BENDER, 1999; SILVA, 2006). Para contornar este problema, diversos grupos de pesquisa em todo o mundo vêm propondo o uso da catalise heterogênea principalmente em reações metanólicas. Atenção significativa tem sido dedicada ao desenvolvimento de estudos de catalisadores mais eficientes e que resultem em melhores taxas de conversão e menores problemas de saponificação. Neste contexto, destaca-se o uso de catalisadores heterogêneos, que consistem em compostos inorgânicos, insolúveis no meio reacional e facilmente reutilizáveis.

O uso de catalisadores heterogêneos poderia potencialmente reduzir os custos da produção de biodiesel, tornando-o competitivo em relação ao diesel fóssil, pois facilita à purificação dos monoésteres, a reutilização do catalisador sólido, o que pode minimizar a geração de resíduos e possibilita a utilização de matérias primas de menor qualidade. Em contraste, sabe-se que os processos via catalise heterogênea necessitam de condições reacionais mais severas, como altas temperaturas, para que a reação seja realizada em um tempo que seja competitivo como o processo homogêneo (FARIA, et al., 2003; VICENTE; MARTINEZ, 2004; BOURNAY, et al., 2005;).

A hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação) tem sido extensamente estudada como alternativa tecnológica para produção de biodiesel por ter a possibilidade de se trabalhar com matérias primas com alta acidez e umidade. Na primeira etapa, os triacilglicerídeos presentes no óleo são transformados em ácidos graxos sobre a ação da água (agente hidrolisante). Já na segunda etapa, os ácidos graxos formados são esterificados utilizando um álcool como agente esterificante (metanol ou etanol). Ambas as etapas podem ser aceleradas na presença de catalisadores ácidos e torna-se ainda mais atrativa se conjugada ao uso de catalisadores heterogêneos, eliminando a formação de sabão, diminuindo o número de operações unitárias de separação, o que torna possível a reutilização do catalisador e produz uma glicerina de alta pureza, livre de sais (ARANDA, 2009).

A grande vantagem da hidroesterificação em relação à transesterificação é que o ácido graxo livre é reagente da mesma, não sendo, portanto, uma limitação em termos de especificação de matéria-prima (LOTERO et al., 2005; MA e HANNA, 1999; DI SERIO et al., 2008). Isto faz com que seja possível a utilização de matérias-primas de alta acidez, a exemplo do óleo de macaúba que pelas dificuldades associadas à colheita e ao processamento dos frutos, a sua acidez é muito elevada (acima de 30 mg de KOH/g), sem a necessidade de um pré-tratamento da matéria-prima através de uma reação de neutralização (REZENDE, 2009).

O óleo da polpa da macaúba é predominantemente constituído de ácidos graxos insaturados, tendo como fração maioritária o ácido oléico e apresenta grandes semelhanças ao óleo de palma (*Elaeis guineensis*) com relação à sua composição em ácidos graxos (NOVAES, 1952; SZPIZ et al., 1989; HIANE et al., 1992). O alto teor de oleico é favorável do ponto de vista da estabilidade oxidativa do óleo para produção de biodiesel e o baixo teor de ácidos graxos saturados diminui a tendência de cristalização devida á temperatura (DUARTE, 2010). No entanto, ressalta-se que a presença de elevados teores de carotenóides, que atuam como sequestradores de oxigênio, no óleo da polpa da macaúba, podem influir negativamente na estabilidade oxidativa deste óleo (RAMOS et al., 2007).

O óleo de macaúba tem sido estudado para a produção de biodiesel com diferentes abordagens de rotas produção. Rodrigues e colaboradores (2007) obtiveram o biodiesel a partir do óleo da amêndoa de macaúba via transesterificação metanólica, utilizando os catalisadores ácidos homogêneos (HCl e H_2SO_4) e catalisadores heterogêneos ($CuCl_2$ e V_2O_5); A reação alcançou rendimentos de apenas 71,8 (biodiesel metílico) e 62,2% (biodiesel etílico) em massa. Suarez e colaboradores (2010), utilizaram o catalisador heterogêneo óxido de cádmio (CdO) em reações de esterificação de ácidos graxos oriundos do óleo da polpa de

macaúba contendo uma acidez de 66%. Os experimentos foram realizados em duas etapas sequenciais empregando uma razão molar óleo de macaúba:metanol:catalisador de 1:32:0,14 a 200 ºC por 2h, sendo que as conversões em monoésteres foram da ordem de 71% na primeira etapa e 98% na segunda etapa de reação. Nascimento e colaboradores (2010) utilizaram o biocatalisador CALB (*Candida antarctica* B lipase) imobilizada em fibra de coco, em reações de transesterificação etanólica do óleo da polpa de macauba para a obtenção de biodiesel.

Apesar das diversas vantagens das enzimas na produção de biodiesel como a facilidade de recuperação da enzima por filtração, ausência dos produtos de saponificação e glicerina de alta pureza, a utilização de lipases para a produção de biodiesel não tem sido empregada em escala industrial principalmente devido ao custo ainda alto de produção de enzimas e à baixa eficiência em comparação com a catálise alcalina.

Desta forma, considera-se que a hidroesterificação do óleo de macauba conjugada com catálise heterogênea para a produção de biodiesel, é um campo de pesquisa importante que pode facilitar a utilização desta importante oleaginosa, nativa do Brasil e em grande parte de América Latina, porque pode reduzir drasticamente as etapas do processo de produção, e consequentemente, os custos envolvidos por cada uma delas. Além disso, pode resolver problemas ambientais relacionados á manipulação e descarte de resíduos tóxicos (catalisadores básicos homogêneos, tais como o metilato de sódio) e efluentes em larga escala, que vão de encontro com os modelos de proteção ambientais vigentes.

Assim sendo, o presente trabalho teve como objetivo investigar os principais parâmetros do processo de produção de biodiesel de macaúba via hidroesterificação com uso do óleo ácido da polpa, pois evita tratamentos prévios da matéria prima em relação à acidez e umidade, utilizando os catalisadores ácidos heterogêneos zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). Neste processo, os triacilglicerídeos presentes no óleo são transformados em ácidos graxos sobre a ação da água (agente hidrolisante). Após a hidrólise o processo de esterificação pode ser realizado com os ácidos graxos formados sobre o metanol anidro (agente esterificante). O glicerol não sofre qualquer alteração por parte de interação com o álcool ou com o biodiesel, uma vez que é removido ao final do processo de hidrólise. A esterificação gera então o biodiesel e como subproduto a água, que pode ser reutilizada no processo de hidrólise. Este processo de produção de biodiesel em duas etapas visa eliminar os problemas reacionais encontrados no processo de transesterificação convencional (LIMA, 2007).

A nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) apresenta-se como potencial catalisador na reação de hidroesterificação (ALMARALES, 2012) devido ao seu caráter ácido e a sua

disponibilidade, pois é preparado a partir do ácido nióbico ($Nb_2O_5.nH_2O_5$) comercial (HY-340, CBMM), matéria-prima cujas maiores reservas encontram-se no Brasil (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Já a zeólita H-USY comercial (CBV760, Zeolyst), catalisador ácido tradicional e importante da indústria química e petroquímica (CIOLA, 1981), foi empregado como referência.

A partir dessas considerações, foi abordado no presente trabalho, técnicas de planejamento de experimentos, seguido dos estudos de bancada e síntese dos ésteres metílicos. Os resultados e conclusões descritas apresentam dados químicos e físico-químicos, determinados nas atividades para a obtenção do biodiesel de macaúba, enfatizando dados de caráter qualitativo e quantitativo.

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a produção de ésteres metílicos (biodiesel) a partir do óleo ácido da polpa de macaúba por meio do processo de hidroesterificação (processo de esterificação antecedido pelo processo de hidrólise), como uma possível alternativa nacional ao processo convencional de transesterificação visando o favorecimento do biodiesel na matriz energética mundial.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterização das propriedades físico-químicas do óleo da polpa de macaúba;
- ✓ Caracterização estrutural e textural dos catalisadores zeólita H-Y (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5);
- ✓ Avaliação do comportamento catalítico dos catalisadores tanto na geração de ácidos graxos quanto na geração de ésteres metílicos nas etapas de hidrólise e esterificação, respectivamente, utilizando a técnica de planejamento de experimentos. A partir desse planejamento, determinar as variáveis que exercem maior influência sobre a conversão da reação e a qualidade do produto final;
- ✓ Avaliar a qualidade do biodiesel metílico de macaúba utilizando métodos analíticos, fundamentalmente, cromatografia gasosa, na caracterização dos produtos obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formadas predominantemente de triacilglicerídeos. Estruturalmente, um triacilglicerol é o produto da esterificação de uma molécula de glicerol (1,2,3-triidroxipropano) com três moléculas de ácidos graxos, gerando três moléculas de água e a molécula de triacilglicerol. Qualquer ácido graxo não ligado a uma molécula de glicerol é dito ácido graxo livre (LAWSON, 1985).

Além de triacilgliceróis e ácidos graxos livres, presentes em menor quantidade, todos os óleos contêm uma pequena percentagem de mono e diacilgliceróis, pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfatídeos e proteínas. Segundo Swern et al. (1964), nos óleos vegetais brutos, esses componentes representam menos que 5% da composição total, e nos óleos vegetais refinados, menos que 2%.

A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas) à temperatura ambiente, reside na proporção dos grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos, já que os correspondentes ácidos graxos de cadeia longa representam mais de 95% da sua massa molecular, podendo conter de 4 a 30 átomos de carbono (MEHER et al., 2006; SOLOMONS, 2006). Os triacilgliceróis constituídos em grande parte por ácidos graxos saturados têm pontos de fusão altos e são sólidos à temperatura ambiente. Por outro lado, os triacilgliceróis com alta proporção de ácidos graxos insaturados e poli-insaturados têm pontos de fusão mais baixos. Nos ácidos graxos saturados, os átomos de carbono estão ligados entre si por ligações simples e nos ácidos graxos insaturados por ligações duplas, podendo estes, serem denominados mono-, di-, tri- e poli-insaturados (VASUDEVAN; BRIGGS, 2008).

Os ácidos graxos diferem basicamente um do outro pelo comprimento da cadeia hidrocarbonada e pelo número e posição das duplas ligações. As ligações duplas dos ácidos insaturados estão localizadas na cadeia de forma não conjugadas (sistema 1,4-diênico), frequentemente separadas por grupos metilênicos (-CH2-). As duas unidades da molécula encontram-se frequentemente num dos lados da ligação dupla, assumindo configuração espacial do tipo cis (Z). Entretanto, a configuração cis pode ser convertida no isômero trans (E) no processo da rancificação autoxidativa, em reações de hidrogenação catalítica na presença de níquel e nos aquecimentos prolongados em temperaturas elevadas (MORETTO; FETT, 1998; BOBBIO; BOBBIO, 2001; SOLOMONS, 2006).

3.2 MACAÚBA

A macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood. ex Mart) é uma palmeira nativa das Florestas Tropicais. Apresenta grande dispersão no Brasil e em países vizinhos como Colômbia, Bolívia e Paraguai. No Brasil ocorrem povoamentos naturais em quase todo território, mas as maiores concentrações estão localizadas em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, sendo amplamente espalhados pelas áreas de Cerrado. Considerando-se sua dispersão e semelhanças existentes entre as palmeiras do gênero *Acrocomia*. O nome popular varia de acordo com a região de ocorrência da espécie. No Brasil, além de macaúba, também é conhecida como mucujá, mocujá, mocajá, macaúba, macaíba, macaiúva, bacaiúva, umbocaiúva, imbocaiá ou coco-de-espinhos, entre outros, dependendo da região. A família a qual pertence, a Arecaceae, possui, somente na região do Brasil Central, aproximadamente 11 gêneros de palmeira, com pelo menos 44 espécies, dentre elas a *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart. (MIRISOLA FILHO, 2009; BONDAR, 2005). As palmeiras são consideradas as aristocratas do reino vegetal, sendo denominadas pelos botânicos de "Príncipes das florestas", dado o porte altaneiro e elegante que as distingue facilmente de outras plantas (LORENZI et al., 2006). A Macaúba é uma palmeira robusta, com estipes eretas e esguias, capaz de atingir 20 metros de altura (Figura 3.1). A ocorrência de pragas e doenças no campo é bastante reduzida, uma vez que a macaúba é uma espécie rústica e evoluiu em ambiente de alta densidade de indivíduos adquirindo resistência (ENTABAN, 2009). Sua frutificação tem início 4 a 5 anos após seu plantio e sua produtividade agrícola pode ser bastante elevada, podendo chegar a 150 kg de frutos por safra e 30 toneladas por hectare por ano. No Estado de Minas Gerais, o auge da maturação da macaúba ocorre entre dezembro e abril (FARIA, 2010; ANDRADE et al., 2006; PARADIGMA, 2010).

Figura 3.1. Foto da palmeira macaúba e dos seus frutos ainda nos cachos.

Fonte: RURAL SEMENTES (2008)

3.2.1 Composição do fruto

O fruto da macaúba para extração de óleo vegetal é a parte mais importante desta palmeira, principalmente pelo potencial produtivo que possui embora todo ele possa ser aproveitado: casca, polpa e amêndoa. O fruto da macaúba é esférico ou ligeiramente achatado, liso e de coloração marrom-amarelada quando maduro, medindo entre 3,5 – 5,0 cm de diâmetro. Contêm uma amêndoa oleaginosa envolvida por um endocarpo rígido e fortemente aderida à polpa (mesocarpo). A polpa é amarela ou esbranquiçada, rica em óleo, fibra e mucilagem. Além disso, possui uma semente envolvida por endocarpo duro e escuro com aproximadamente 3 mm de espessura e um epicarpo verde-amarelo, duro, mas quebradiço, principalmente depois de seca (COSTA, 2009). A Figura 3.2 apresenta um corte transversal do fruto de macaúba (setas indicando cada componente do fruto).

Figura 3.2. Composição do fruto da macaúba

Fonte: PARADIGMA (2010)

As características principais do epicarpo é o alto teor de ferro presente, além de concentrações razoáveis de cálcio e fosfato. Pode perfeitamente ser usado como complemento alimentar, substituindo suplementos de preços elevados encontrado no mercado no tratamento de deficiências minerais.

A polpa ou mesocarpo possui a cor amarelo ou esbranquiçado, fibroso e mucilaginoso, sabor adocicado, rico em glicerídeos. Do seu beneficiamento se obtém dois produtos: óleo da polpa e a torta residual. Um mercado bastante promissor para o óleo da polpa, rico em ácido oléico (53%) e palmítico (19%) é o setor de produção de biocombustível, por ser um óleo não comestível e assim não concorre com a produção de alimentos. A viabilidade da utilização desse óleo como biodiesel vem incentivando muitos estudos e pesquisas acerca dessa palmeira A torta da macaúba pode ser utilizada para formulação de ração animal, possui teor reduzido de proteína, mas é rica em lipídeos, resultante do residual de óleo na torta após passar pelo processo de extração e separação.

O endocarpo duro tem sido empregado in natura como insumo energético, nas regiões de maior ocorrência da macaúba. Possui principalmente potencial para a produção de carvão de alta qualidade para siderurgia. Da amêndoa é retirado um óleo fino que representa em torno de 15% do total de óleo da planta, rico em ácido láurico (44%) e oléico (26%), tendo potencial para utilizações nobres, na indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos.

3.2.2 Óleo de macaúba

O óleo da macaúba está cada vez mais sendo valorizado pelo mercado nacional e internacional, pois apresenta elevada produção de óleo. Estima-se que a macaúba tenha uma produtividade de 4000 kg de óleo por hectare, o que se compara favoravelmente com a produtividade do óleo de dendê ou palma (6500 kg de óleo por hectare) (KALTNER et al., 2004; DE MELO, 2012). No caso do dendê, já existe uma cadeia agroindustrial forte e em pleno desenvolvimento no Brasil. Porém, em função das exigências edafoclimáticas desta espécie, há limitações para sua disseminação no território brasileiro, prevalecendo-se restrita às áreas de produção na Amazônia equatorial e sudeste da Bahia (Teixeira, 2005). No caso da macaúba, existe a possibilidade de estabelecer cultivos em outras regiões do País, como Norte e Zona da Mata, devido a sua adaptação a períodos secos definidos.

A Figura 3.3 mostra frutos de macaúba em diferentes estádios de maturação. O primeiro estádio é caracterizado como verde, quando a polpa se apresenta totalmente esbranquiçada e fibrosa; o segundo estádio, intermediário, apresenta alguns pontos amarelados; e no terceiro estádio, maduro, apresenta-se totalmente amarelado e nenhum ponto esbranquiçado. Os frutos maduros pesam, em média, 50 g e contêm 30 % de óleo (AMARAL, 2007).

Figura 3.3. Frutos da macaúba, nos diferentes estádios de maturação.

Fonte: AMARAL (2007)

Assim como do dendê, do processo de extração dos frutos são obtidos dois tipos de óleo economicamente importantes: o óleo da polpa e o óleo da amêndoa. Os teores de óleo são ligeiramente maiores na polpa (60%), em relação à amêndoa (55%) (BHERING, 2009). A extração industrial do óleo da polpa é realizada por despolpamento, secagem e prensagem dos frutos (Figura 3.4).

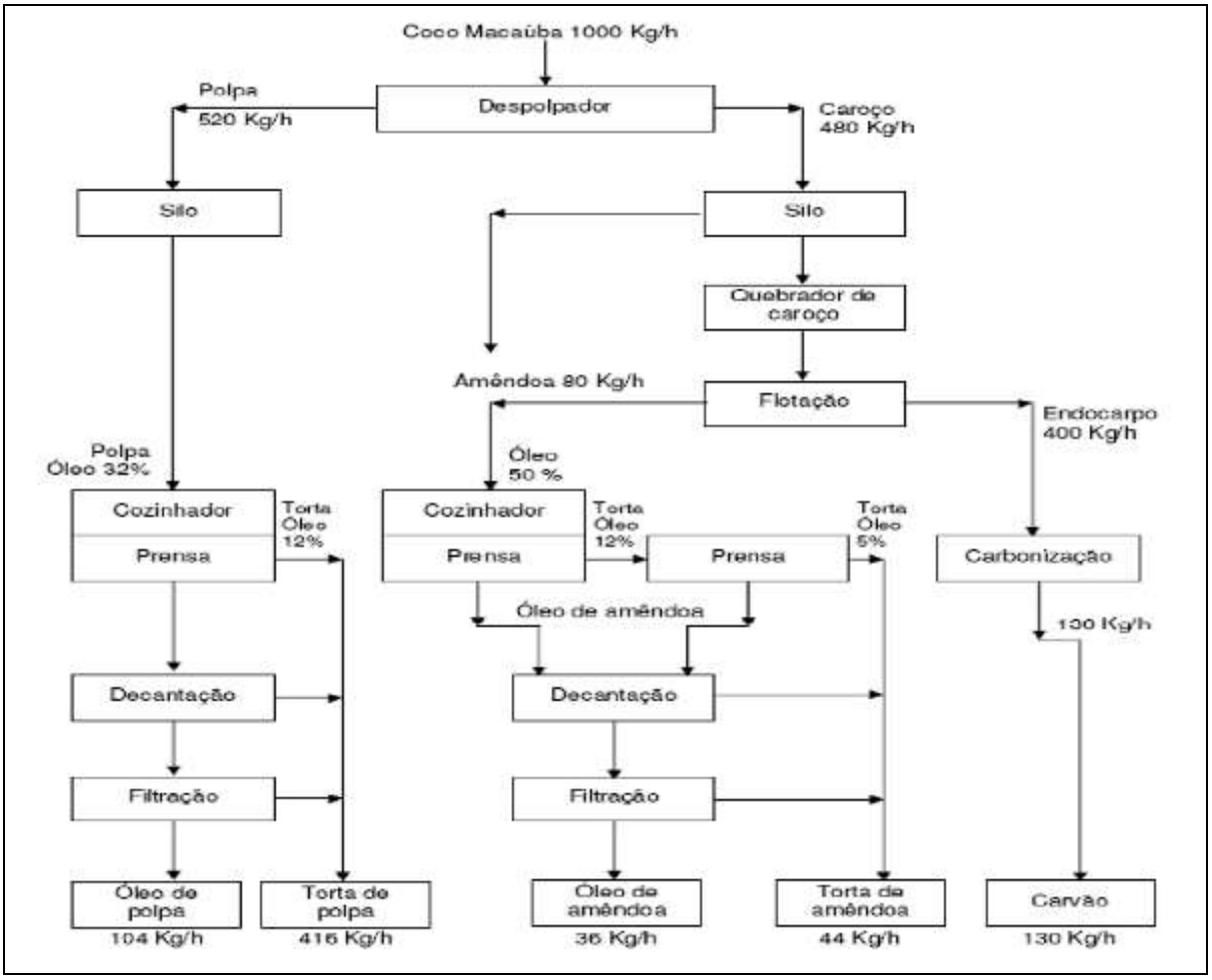

Figura 3.4. Fluxograma de extração industrial dos óleos da polpa e amêndoa de macaúba.

Fonte: RURAL SEMENTES (2008)

O óleo da polpa, cuja coloração deve-se à presença de carotenoides, possui um acentuado grau de insaturação, conferida pelo alto teor de ácido oléico (53 %) e possui baixo teor de ácido linolênico (<2%), um ácido graxo essencial que reduz a estabilidade oxidativa do óleo. Já o óleo da amêndoa, apresenta um alto teor de ácidos graxos saturados, predominando o ácido láurico (44%) e baixo teor de ácidos graxos insaturados, em especial o ácido oléico (CHIES, 2012).

Figura 3.5. Óleo da amêndoa e da polpa de macaúba.

Fonte: MOTOIKE (2008)

O fruto da macaúba deve ser armazenado por, no máximo, cinco dias após a colheita para minimizar a degradação do óleo da polpa que, em geral, apresenta elevada acidez (acima de 15% de ácidos graxos livres). Entretanto, o óleo da amêndoa é preservado durante a estocagem do fruto (acidez inferior a 0,5 % de ácidos graxos livres) devido tanto à sua composição em ácidos graxos saturados quanto à proteção da amêndoa pelo endocarpo (EMBRAPA, 2006; PARADIGMA, 2008).

3.2.3 Composição do óleo da macaúba e suas características físico-químicas

A Tabela 3.1 apresenta algumas das características físico-químicas do óleo da polpa de macaúba. Contudo, esses valores podem variar pelos diferentes tipos de colheita, pós-colheita dos frutos e da extração do óleo, pois estão associadas a hidrolise e oxidação pela umidade, armazenamento e maturação dos frutos (LIMA, 2005).

Tabela 3.1. Características físico-químicas do óleo da polpa de macaúba.

Parâmetro	Unidade	CETEC (1983)	RODRIGUES (2007)	DE MELO (2012)
Teor de ácidos graxos livres	%	0,20 – 0,70	15,0-45,4	41,0
Teor de umidade	ppm	8860	250-500	600
Índice de acidez	mg KOH g^{-1}	0,38-1,33	10,0-91,0	78,2
Densidade a 25ºC	Kg m^{-3}	918	919-925	919
Índice de saponificação	mg KOH g^{-1}	221	-	215
Índice de iodo	g I_2 100 g^{-1}	84,0	70,0-85,0	-
Viscosidade a 37.8ºC	cSt	35,2	51,5	52,0
Índice de peróxido	meq g^{-1}	9,40	16,0-18,0	8,05
Estabilidade a oxidação	h	-	-	1,48

Fonte: Adaptado de CETEC (1983); RODRIGUES (2007) e DE MELO (2012).

A Tabela 3.2 apresenta a composição média de ácidos graxos presentes na amêndoa e na polpa do óleo de macaúba reportada na literatura (CETEC, 1983; SILVA, 2009; PINTO et al., 2010).

Tabela 3.2. Composição média em ácidos graxos da macaúba.

Ácidos Graxos	Polpa	Amêndoa
Caprílico	0,45	6,20
Cáprico	0,27	5,30
Laúrico	1,97	43,6
Mirístico	0,45	8,50
Palmítico	18,7	5,30
Palmitoleico	4,00	2,29
Esteárico	2,80	2,40
Oleico	53,4	25,5
Linoleico	17,7	3,30
Linolênico	1,50	1,92
Ácidos graxos saturados	24,6	71,2
Ácidos graxos insaturados	75,4	28,8

Fonte: Adaptado de CETEC (1983); SILVA (2009) e PINTO et al. (2010).

Atualmente, diversos projetos estão sendo desenvolvidos com objetivo de viabilizar a utilização comercial da macaúba, tornando-a ainda mais atrativa para o setor industrial. As pesquisas atuais incluem: o levantamento da ocorrência de aglomerados nativos de macaúba (Minas Gerais, Goiás e Distrito Federal), a utilização de práticas de extrativismo sustentável para evitar o esgotamento rápido da fonte energética, e o desenvolvimento de sistemas de produção com plantios racionais, melhorando-se genética, plantio, adubação e espaçamento entre plantas (ENTABAN, 2009; ANDRADE et al., 2006; PARADIGMA, 2010; FARIA, 2010; COSTA, 2012).

3.3 O BIODIESEL

3.3.1 Definições e considerações gerais

Quimicamente, conforme a Resolução 14/2012 da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel é definido como um combustível composto de alquil

ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de origem vegetal ou animal.

O uso direto de óleos *in natura* como combustível nos motores ciclo-diesel não é adequado devido à sua alta viscosidade cinemática e baixa volatilidade, pois ocasiona insuficiente atomização do combustível no processo de injeção. Esse fato, aliado a uma mistura incompleta com ar dentro da câmara de combustão leva a sérios problemas, tais como combustão incompleta e consequente formação de depósitos de carbono nos bicos injetores e nos anéis dos pistões do motor. Portanto, óleos e gorduras devem ser submetidos a reações químicas, tais como transesterificação, esterificação ou processos híbridos (por exemplo: esterificação seguida de transesterificação, hidrólise seguida de esterificação) para reduzir a viscosidade do mesmo (PISSARELO et al., 2007; CORDEIRO et al., 2011; SEMWAL et al., 2011).

3.3.2 Especificação

A especificação de um combustível para uso comercial é considerada uma etapa essencial para sua adequada introdução no mercado, pois deve compatibilizar e harmonizar interesses muitas vezes contraditórios entre produtores do combustível, fabricantes de motores e de sistemas associados, além de órgãos ambientais, dentro de limites tecnológicos e econômicos.

No Brasil, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional é regida pela Resolução ANP Nº 14, de 11.5.2012-DOU 18.5.2012. A determinação das características físico-químicas é feita conforme as normas nacionais (NBR) da ABNT, e das normas internacionais americanas (ASTM D-6751) e das europeias (DIN 14214) para ser utilizada como especificação para comercialização. No entanto, cabe destacar que a produção internacional é voltada para o girassol e a colza e, portanto, possui características diferentes do biodiesel brasileiro, que utiliza outras matérias-primas como: soja, dendê, babaçu, mamona, macaúba entre outras. As especificações de qualidade do biodiesel conforme as normas antes mencionadas são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Especificação do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM-D	EN/ISO
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.	-	-	-
Massa específica a 20º C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	**EN ISO 3675** **EN ISO 12185**
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	**EN ISO 3104**
Teor de água, máx.	mg/kg	350 mg/kg (01/01 até 31/12 de 2013) 200 mg/kg (A partir de 01/01 de 2014)	-	6304	**EN ISO 12937**
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	**EN ISO 12662** **NBR 15995**
Ponto de fulgor, mín.	ºC	100,0	14598	93	**EN ISO 3679**
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	**EN 14103**
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,050	15586	4530	**-**
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	**EN ISO 3987**
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	**EN ISO 20846** **EN ISO 20884**
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	**EN 14108** **EN 14109** **EN 14538**
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	**EN 14538**
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	**EN 14107**
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 ºC, máx.	-	1	14359	130	**EN ISO 2160**
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	**EN ISO 5165**
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	19 (Exceto para os estados de SP, MG, MS, GO/DF - MT - ES – RJ, PR - SC – RS)	14747	6371	**EN 116**
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	**EN 14104**
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771	6584	**EN 14105** **EN 14106**
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 15908	6584	**EN 14105**
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 15344 15908	6584	**EN 14105**
Diacilglicerol, max.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	**EN14105**
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	**EN 14105**
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	**EN 14110**
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	**EN 14111**
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín.	h	6	-	-	**EN 14112** **EN 15751**

Fonte: RANP Nº 14, 2012.

3.3.3 Biodiesel no Brasil

O biodiesel, como representante de combustíveis produzidos a partir de óleos e gorduras, ganhou destaque e importância na matriz energética brasileira, com o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em dezembro de 2004. Nesse mesmo ano foi instituída a obrigatoriedade de autorização para a produção de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução 41 e 42 da ANP, estabelecendo a especificação para a comercialização do biodiesel que seria adicionado ao óleo diesel. O porcentual mínimo obrigatório de mistura estabelecido foi 2% em volumem (B2) em todo o território nacional, publicado em 13 de janeiro de 2005 no Diário Oficial da União (Lei nº 11.097, Articulo 2). A partir de então, o Estado passou a ter metas de uso de biodiesel na matriz energética nacional (Figura 3.6). A primeira usina e posto revendedor de biodiesel do Brasil foram inaugurados em 24 de março de 2005, em Belo Horizonte (MG).

Figura 3.6. Evolução do uso do biodiesel na matriz energética brasileira.

Fonte: ANP (2011)

De 2005 a 2007, a adição de dois por cento de biodiesel ao diesel fóssil era facultativa, evoluindo para ser obrigatória, no mesmo percentual (2%), de 2008 a 2012. O percentual subiria para cinco por cento a partir de 2013. Em julho de 2009, o País adotou o B4 (diesel com 4% de biodiesel) e, em janeiro de 2010, entrou no mercado o B5 (diesel com 5% de biodiesel). Com essas medidas, o Governo Federal adiantou a meta do ano de 2013 em três anos (TÁVORA, 2012).

A lei prevê a possibilidade de antecipação dos prazos estabelecidos, a ser determinada por resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Para ser autorizada uma antecipação dos prazos pelo CNPE faz-se necessário que o segmento de Biodiesel e as demais

áreas correlacionadas a ele atendam os seguintes critérios: a) a disponibilidade de oferta de matéria prima e a capacidade industrial para produção de biodiesel; b) a participação da agricultura familiar na oferta de matérias-primas; c) a redução das desigualdades regionais; d) as politicas industriais de inovação tecnológica e; e) o desempenho dos motores com a utilização do combustível.

De acordo com ANP (2011), existem 65 unidades produtoras autorizadas para operação, sendo que cinco delas somente para operação e 60 para operação e comercialização. Dessa forma, a capacidade total já instalada é de 18,28 milhões de litros por dia – 6,58 bilhões de litros/ano (Tabela 3.4).

Tabela 3.4. Capacidade instalada de produção de biodiesel no Brasil em 2011.

Plantas autorizadas	Quantidade	Capacidade*
Somente para operação	5	1,13
Para operação e comercialização	60	17,15
Total	**65**	**18,28**

* Em milhões de litros/dia

Fonte: TÁVORA (2012)

Ainda há autorização para construção de 10 novas unidades produtoras de biodiesel no país e oito unidades encontra-se em processo de ampliação. Portanto, a capacidade a ser ampliada é de 4,88 milhões de litros por dia – 1,76 bilhões de litros/ano.

Portanto, o Brasil encerra o ano de 2011 com uma expectativa de chegar a uma capacidade produtiva da ordem de 23,16 milhões de litros por dia (8,34 bilhões por ano).

Atualmente a produção de biodiesel a partir de soja responde por pelo menos 80% da produção. Entende-se que ainda há um longo caminho a se percorrer para maior diversificação das matérias-primas.

Os preços do biodiesel produzido no País ainda encontram-se acima dos patamares tidos como ideais. Tomando-se os vinte e quatro primeiros leilões da ANP, os preços médios ficaram entre R$ 1,74 e R$ 2,69 por litro de biodiesel, enquanto o do diesel oscilou em torno de R$ 1,39 por litro.

Campos e Carmélio (2009) argumentam que o biodiesel deverá ter níveis crescentes de produção nos próximos anos, com boas perspectivas de exportação e que o seu preço ainda é superior ao do diesel, mas que avanços tecnológicos e no campo agrícola podem melhorar sua competitividade.

3.3.4 Materiais graxos utilizados na síntese do biodiesel

Os óleos e gorduras renováveis para a produção de biodiesel apresentam-se em grande variedade em tipo e origem. As fontes para extração de óleo vegetal, que têm sido investigadas e utilizadas mais comumente são: soja, mamona, palma, coco de babaçu, semente de girassol, algodão, pinhão manso, colza (muito utilizado na Europa), grão de amendoim e mais recentemente a macaúba.

De acordo com Silva et al. (2008b) a seleção das matérias-primas oleaginosas para processamento industrial depende da competitividade técnica, econômica e socioambiental, envolvendo os seguintes aspectos agronômicos:

- ✓ Teor de óleo;
- ✓ Produtividade por unidade de área;
- ✓ Equilíbrio agronômico e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta;
- ✓ Facilidades de colheita mecanizada.

O Brasil possui potencial para ser um dos líderes mundiais na exploração, produção e comercialização de produtos do setor de óleos e gorduras vegetais devido à diversidade de sua flora, principalmente de plantas oleaginosas (ANDRADE, et al., 2006).

A relação entre a produtividade agrícola e consequente produtividade de óleo por hectare de determinadas oleaginosas é apresentada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Relação entre a produtividade e a produção média anual de óleos.

Matéria-prima	Origem do Óleo	Meses de Colheita/ano	Produtividade (t/ha.ano)	Teor de Óleo (% média)	Produção de Óleo (kg/ha.ano)
Algodão	Grão	3	1800	15	250-500
Amendoim	Grão	3	1800	39	800-1200
Babaçu	Amêndoa	12	15.000	6	1500-2000
Colza/canola	Grão	3	1.800	38	650-1000
Palma (dendê)	Polpa	12	25.000	20	5500-8000
Palma (dendê)	Amêndoa	12	1.200	45	400-500
Girassol	Grão	3	1.600	42	800-1500
Mamona	Grão	3	1.500	50	400-1000
Pinhão manso	Grão	3-6	6.000	40	3000-3600
Soja	Grão	3	2.300	20	400-650
Macaúba	Polpa	2	12000	25	3500-4000
Macaúba	Amêndoa	2	1400	42	600-1000

Fonte: Adaptado de KALTNER et al (2004); STCP (2006) e DE MELO (2012).

Na Tabela 3.5 nota-se que as palmeiras dendê e macaúba palma apresentam a maior produtividade de óleo por área cultivada, produzindo, em média, 10 vezes mais óleo do que a soja. No entanto, para expressar o máximo de produção a cultura de dendê exige certas condições de solo e clima, além de práticas adequadas de manejo. A pluviosidade acima de 2.500 mm/ano, regularmente distribuída durante os 12 meses, sem déficit hídrico, apresenta-se como um importante parâmetro, sendo talvez o fator fundamental para o sucesso dessa cultura. Mais que o volume de chuvas, a sua distribuição regular ao longo do ano é essencial à boa produtividade da espécie que tolera, no máximo, 3 meses com menos de 100 mm de precipitação. A insolação também é um fator decisivo para a cultura dado a sua intensa atividade fotossintética, exigindo 2.000 horas luz bem distribuída ao longo do ano e requer temperaturas entre 25 e 27° C (limite entre 24 e 32° C) sem ocorrência de temperaturas menores que 19° C por longos períodos e a umidade relativa entre 75 e 90% (MDA, 2007). Ao contrário do dendê, a macaúba vegeta nas regiões de altitude entre 500 e 1000 m com índices pluviométricos inferiores a 1500 mm e temperatura oscilando na faixa de 15-35 ºC (PARADIGMA, 2010).

Outra oleaginosa de destaque é o pinhão-manso, muito cultivada em países como a Índia e Cuba. Nos cultivos perenes nesses países, a planta do pinhão manso chega a atingir uma produtividade de 8.000 t/ha.ano, sendo sua máxima produção atingida após 20 anos. No caso das gorduras animais, o sebo bovino e óleos de peixes aparecem como principais fontes (GRYGLEWICZ, 1999; KNOTHE et al., 2006). Do mesmo modo, os óleos e gorduras residuais (OGR) também são considerados fornecedores de matéria-prima oleosa para a produção de biodiesel, no entanto, as investigações do processo de transesterificação já têm demonstrado a necessidade de pré-tratamento do óleo para obter os mesmos rendimentos e as vantagens estabelecidas para óleos vegetais refinados, devido aos seus maiores teores de água e ácidos graxos.

Outras vertentes de investigação que também se têm apresentado com bons resultados para o uso de matérias-primas alternativas às discutidas acima, são a esterificação a partir de borras de refino (GRYGLEWICZ, 1999; ZHANG et al., 2003a, 2003b).

A Figura 3.7, ilustra o valor médio de ácidos graxos de diferentes óleos utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel (NREL, 2009).

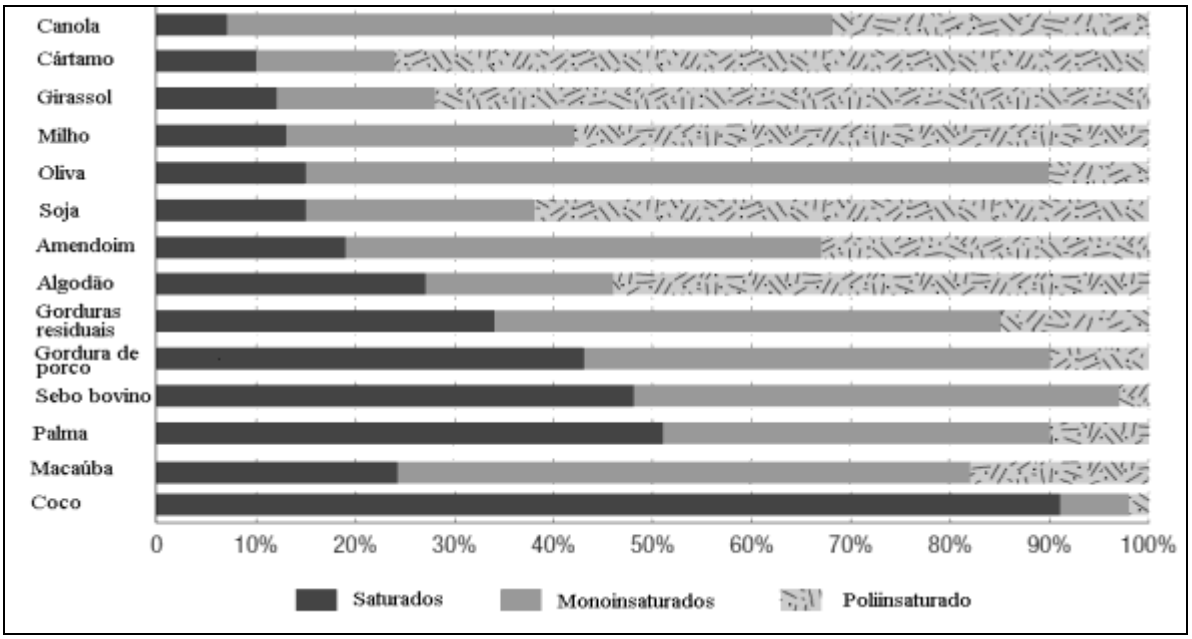

Figura 3.7. Conteúdo de ácidos graxos saturados das diversas matérias-primas do biodiesel.

Fonte: Adaptado de NREL (2009)

De uma maneira geral, ésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer óleo. No entanto, existem restrições a alguns tipos de óleos considerados não ideais. Uma propriedade indesejada é o alto índice de iodo, que torna o biodiesel mais susceptível à oxidação e inadequado para uso direto em motores do ciclo-diesel. Entretanto, este problema pode ser superado pela adição de antioxidantes (DOMINGOS, 2007).

Outra questão importante está relacionada às propriedades de fluxo do biodiesel a baixas temperaturas. O biodiesel produzido a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos saturados tende a apresentar problemas de solidificação quando utilizados nestas condições. Assim, as quedas bruscas de temperatura são responsáveis pelo aumento da viscosidade de ésteres saturados que, eventualmente, podem causar o entupimento dos filtros de óleo e do sistema de injeção. Este mesmo problema é observado no diesel de petróleo pela presença de materiais parafínicos, que pode ser minimizado em ambas as matrizes pelo uso de aditivos (SOLDI, 2007).

3.3.5 Processos de obtenção

O processo mais comum de produção de biodiesel é transesterificação de triglicerídeos presentes em óleos e gorduras utilizando catalisadores básicos homogêneos (SINGH et al., 2006). Mais recentemente vem sendo estudado também o processo de hidroesterificação, o

qual permite a utilização de qualquer matéria prima independente da acidez e da umidade (LIMA, 2007).

Há ainda outros processos para produção de biodiesel tais como craqueamento térmico, transesterificação enzimática e supercrítica, e esterificação de borras ácidas. No entanto, o processo de hidroesterificação, tema desta dissertação, é um método interessante do ponto de vista econômico devido à possibilidade de utilização de matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos livres. Desta forma, óleos de elevada acidez ou mesmo borras de refino de óleos vegetais podem ser convertidos em biodiesel. A principal vantagem do uso dessas matérias primas para a fabricação do biocombustível é o seu baixo valor comercial (RAMOS et al., 2011).

- ✓ Por outro lado, ainda que catalisadores básicos possam ser utilizados para a produção de biodiesel, a alcoólise em meio alcalino muito é sensível à presença de ácidos graxos livres, pois estes reagem com a base utilizada como catalisador, levando a formação de sabões que inibem a alcoólise ou diminuem o rendimento do processo. Por tanto, serão abordados principalmente os métodos de obtenção do biodiesel com catalisadores que possam atuar em meio heterogêneo tendo em vista que tal estratégia oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita à purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além de facilitar consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina (ARANDA, 2009). Não obstante, as principais limitações encontradas nos catalisadores heterogêneos são a lixiviação ou envenenamento dos sítios ativos, perda de área superficial, limitações na difusão de reagentes e produtos, e em geral, necessitam de condições experimentais mais severas ou tempos de reação maiores para alcançar valores de conversão similares aos obtidos no processo homogêneo.

As subseções a seguir detalham o processo de hidroesterificação e discorrem brevemente sobre os processos de esterificação e transesterificação.

3.3.5.1 Hidroesterificação

A hidroesterificação é uma alternativa para a produção de biodiesel que promove previamente uma reação de hidrólise dos triacilgliceróis seguida da esterificação dos ácidos graxos gerados.

Hidrólise é uma reação química onde um composto pode realizar uma reação de dupla-troca com uma molécula de água. Em matérias-primas ricas em triacilglicerídeos, estes

podem ser clivados antes do processo de saponificação ou de esterificação (DARIO, 2006). A cisão de triacilglicerídeos possibilita a obtenção de ácidos graxos e águas glicerinosas, de acordo com a típica reação descrita na Figura 3.8a.

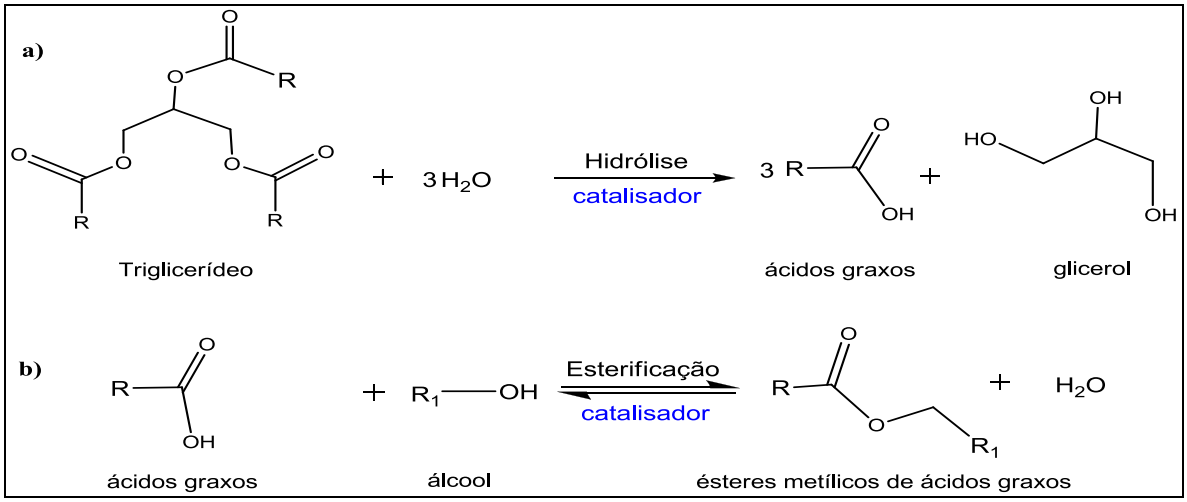

Figura 3.8. Etapas do processo de hidroesterificação. (a) Hidrólise dos triacilgliceróis e; (b) esterificação dos ácidos graxos.

Fonte: Adaptado de RAMOS et al (2011)

Após a hidrólise a glicerina é removida e os ácidos graxos gerados são então esterificados com um álcool que "neutraliza" a acidez presente (Figura 3.8b). O biodiesel é gerado com elevada pureza, sem necessidade de etapas de lavagem que geram efluentes e consumo elevado de compostos químicos. Na reação também se obtém, como subproduto, a água, que retorna para o processo de hidrólise.

A vantagem deste processo reside na possibilidade da utilização de matérias-primas de menor valor agregado, independentemente de sua acidez e umidade. Isso evita problemas de contaminação do biodiesel com resíduos de glicerol livre ou total (mono, di e triacilgliceróis), gerando-se um produto de alta qualidade e uma glicerina com elevado grau de pureza (RAMOS et al., 2011).

A hidroesterificação trata-se de um processo conhecido no mundo e mesmo no Brasil, onde existem atualmente três plantas em operação (SGS, em Ponta Grossa-PR; Irgovel – Indústria Rio Grandense de Óleos Vegetais, em Pelotas-RS; e ICSG – Indústria Campineira de Sabão e Glicerina, em Campinas-SP). Nas unidades de produção que se utiliza a hidroesterificação atingem-se conversões superiores a 99%. Portanto, ao invés de diminuir a acidez através de um refino, a hidrólise aumenta propositadamente a acidez da matéria-prima. Além disso, obtém-se uma glicerina muito mais pura que a glicerina obtida no processo de

transesterificação. Assim, matérias-primas de grau alimentício geram glicerinas de grau alimentício a partir da hidroesterificação. Isso jamais ocorre na transesterificação, onde um significativo teor de sais, álcoois e outras impurezas encontram-se presente na glicerina (NETO, 2008).

A hidroesterificação por dispensar catalisadores homogêneos ou ácidos e bases de lavagem possui um custo operacional de US$ 35/ton na produção de biodiesel enquanto que uma planta de biodiesel por transesterificação possui o dobro do custo operacional. Numa planta de 100.000 ton/ano isso representa uma economia de US$ 3,5 milhões/ano (LIMA, 2007).

Além do mais, os benefícios de uma planta por hidroesterificação são ainda maiores pela utilização de matérias-primas ácidas, dentre delas o óleo de mamona bruto, gorduras de vísceras de animais (porco, boi, galinha) e palmáceas como o óleo bruto de macaúba e outras palmáceas (dendê, babaçu), A transesterificação é inviável para essas matérias-primas mais baratas. Como cerca de 80% do custo de produção do biodiesel é proveniente do custo da matéria-prima, a hidroesterificação permite um significativo salto na viabilidade de um projeto de biodiesel.

Industrialmente ela ocorre em condições operacionais severas: temperatura em torno de 300°C, pressão de até 7000 KPa e com grande excesso molar de água, na ausência de catalisador. Normalmente o rendimento da hidrólise é acima de 97% e a mistura final deve ser destilada para remover os subprodutos formados durante a reação (Figura 3.9).

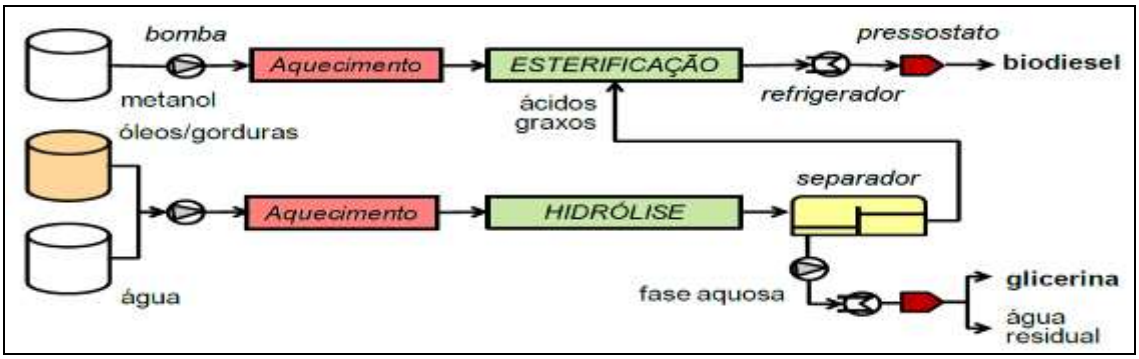

Figura 3.9. Fluxograma simplificado do processo de hidroesterificação de materiais graxos de elevada acidez.

Fonte: RAMOS et al (2011)

A análise económica realizada por Encarnação (2007) mostrou que o processo de hidroesterificação pode ser tão atraente ou mais do que o processo de transesterificação alcalina para produção de biodiesel.

Embora haja diversos artigos na literatura com a utilização de catalisadores heterogêneos na reação de esterificação para produção de biodiesel, o mesmo não ocorre com a reação de hidrólise. Considera-se que o desenvolvimento desses estudos para promoção da reação de hidrólise de óleos como pré-etapa na produção de biodiesel ainda se encontra em fase inicial.

Minami e Saka (2006) realizaram estudos de hidrólise de óleos e gorduras ricos em triacilglicerídeos, através da utilização de água supercrítica. Neste processo puderam observar a existência de três etapas reacionais. Na primeira o triacilglicerídeo é transformado em diacilglicerídeo, na segunda etapa este é transformado em monoacilglicerídeo, até que enfim, na terceira etapa este é hidrolisado para dar origem ao ácido graxo, gerando como subproduto o glicerol. Este autor e seu grupo observaram que em água supercrítica a reação de hidrólise e a reação reversa ocorrem sem adição de catalisadores.

Embora uma maior temperatura proporcione uma maior taxa de reação de formação, a reação de hidrólise sempre encontra um equilíbrio em torno de 90% (m/m) de conversão de ácido graxo num razão volumétrica de água:óleo 1:1. Este resultado incompleto pode estar relacionado à reversibilidade da reação. Neste trabalho também foram constatadas a influência da temperatura e do tempo reacional. Em baixas temperaturas (250-270°C) a conversão foi muito lenta. Entretanto, a taxa de formação de ácidos graxos aumentou gradativamente quando o experimento foi prolongado, até que no final da reação foi possível observar a formação de um plateau na curva de conversão, característica essa observada em todas as reações. O autor sugere que este fenômeno ocorre porque os ácidos graxos formados durante o processo de hidrólise podem estar atuando como catalisadores ácidos da reação. A Figura 3.10 mostra a conversão (%) de ácidos graxos do óleo de canola a partir da hidrólise em água supercrítica em diversas condições de temperatura.

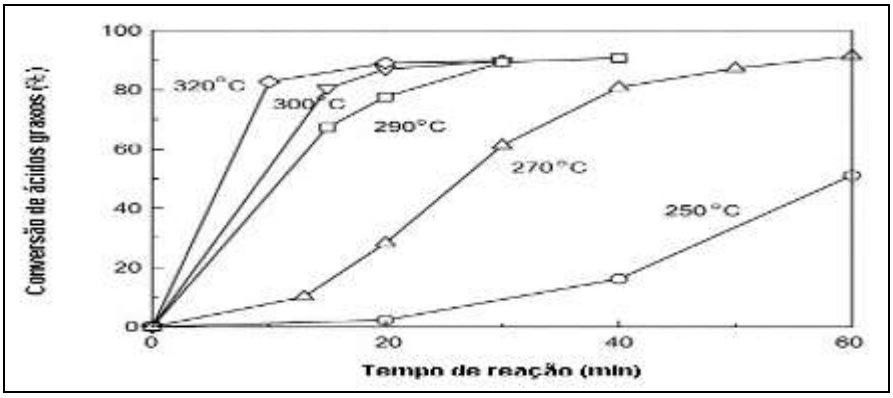

Figura 3.10. Avanço da reação de hidrólise do óleo de canola com água supercrítica a 20 MPa (razão volumétrica água:óleo: 1:1).

Fonte: MINAMI; SAKA (2006)

Lima (2007) testou o ácido nióbico (HY-340, CBMM) na hidroesterificação do óleo de mamona e soja para produção de biodiesel. Nas reações de hidrólise foram observados os efeitos da razão molar água:óleo (5:1; 10:1 e 20:1), da temperatura (250; 275 e 300 °C) e da concentração de catalisador (10 e 20 %) sobre a conversão e a taxa inicial da reação. Nas reações de esterificação foram observados os efeitos da razão molar metanol:ácido graxo (1,2:1; 2,1:1 e 3:1), da temperatura (150;175 e 200 °C) e da concentração de catalisador (10 e 20%) sobre a conversão e a taxa inicial da reação. O processo de hidroesterificação dos óleos de mamona e soja obteve as maiores conversões, após 1 hora de reação, para as reações de hidrólise do óleo de mamona (82.30 %) e de soja (84.32 %), na razão molar água:óleo 5:1, conduzida a 300°C com 20 % de catalisador, e para as reações de esterificação dos ácidos graxos de mamona (87.24 %) e de soja (92,24 %), na razão molar metanol:ácido graxo 3:1, conduzida a 200°C com 20 % de catalisador.

Do mesmo modo, outros estudos relacionados com a hidroesterificação para produção de biodiesel utilizando o ácido nióbico em pó ou em “pellets” têm relatado taxas de conversão elevadas (acima de 80%) em ambas as etapas (GONÇALVES et al., 2007; CHENARD et al., 2009; ROCHA et al. 2010; TEIXEIRA, 2011).

Por outro lado, Ngaosuwan e colaboradores (2009) estudaram a hidrólise da tricaprilina usando a zircônia-tungstênio (WZ) e o ácido sólido SAC-13 (resina de nanopartículas de Nafion em sílica mesoporosa) como catalisadores, com uma temperatura variando entre 110-150°C, em um reator semibatelada com adição contínua de água a baixas taxas de fluxo, obtendo-se conversões baixas (<40%), mesmo trabalhando com a triglicerina, um triglicerídeo de baixa massa molar (C7).

3.3.5.2 Esterificação

Processos de esterificação de ácidos graxos assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem também consideradas rotas tecnológicas baseadas em matérias-primas de alta acidez. Deste modo, o uso de reações de esterificação está usualmente associado ao desenvolvimento de processos híbridos como a hidroesterificação, a esterificação seguida da transesterificação e, a esterificação simultaneamente à transesterificação, mesmo porque ácidos graxos representam matérias-primas de alto valor agregado.

A esterificação se resume na reação reversível de condensação entre um ácido carboxílico e um álcool, formando éster mais água. A posição de equilíbrio controla a

quantidade de éster formado. Em temperatura ambiente ocorre muito lentamente. Quando adicionado um catalisador a reação atinge seu ponto de equilíbrio mais rapidamente. A Figura 3.11 mostra a reação de esterificação de ácidos graxos, onde R e R1 representam, respectivamente, as cadeias carbônicas hidrofóbicas do ácido graxo e do álcool (SOLOMONS, 2006).

Figura 3.11. Reação de esterificação de ácidos graxos.

Fonte: SOLOMONS (2006)

A taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da maneira que a reação será conduzida, bem como das condições do processo. Assim o curso da esterificação será influenciado por vários fatores que incluem qualidade da matéria-prima (teor de ácidos graxos livres e presença de água), temperatura reacional, razão molar álcool:ácido graxo, tipo e concentração de catalisador. As matérias-primas utilizadas neste processo devem apresentar um alto teor de ácidos graxos livres, o que é uma característica principal do óleo de macaúba e de muitos outros resíduos industriais, como por exemplo, o resíduo do refino do óleo de palma (borra ácida de palma).

Na esterificação os catalisadores básicos não podem ser utilizados, pois isso gera formação de sabão devido à neutralização dos ácidos graxos. Com o uso da catálise ácida é necessária uma neutralização deste ácido após a reação. Do contrário, havendo indícios desse catalisador no produto final, este poderá provocar a corrosão em peças dos motores. Entre os catalisadores mais utilizados estão os ácidos sulfúricos e sulfônicos (PISARELLO, 2007). Já no processo heterogêneo as classes de compostos que se destacam são os óxidos de metais de transição, resinas trocadoras de íons, e catalisadores suportados em matrizes como sílica e zeólitas.

O mecanismo que geralmente tem sido usado para explicar a atuação dos catalisadores sólidos ácidos na esterificação de ácidos graxos encontra-se ilustrado na Figura 3.12, o qual é geralmente associado à ação de ácidos de Lewis (CORDEIRO et al., 2011).

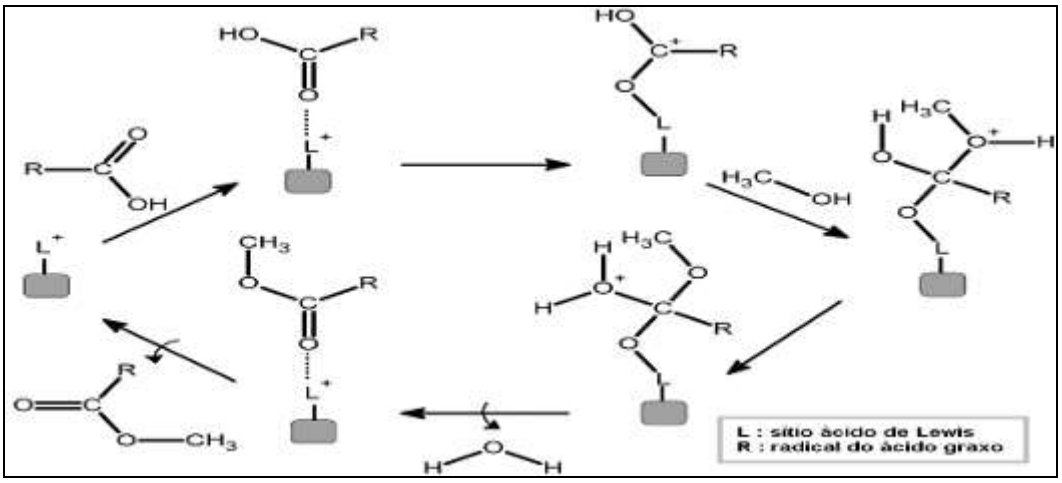

Figura 3.12. Mecanismo proposto para a atuação de um catalisador ácido em meio heterogêneo na esterificação de ácidos graxos.

Fonte: CORDEIRO et al (2011)

No mecanismo da Figura 3.12, as moléculas de ácidos graxos são adsorvidas na superfície do catalisador e, devido à interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, há um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina uma molécula de água e o monoéster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a dessorção do monoéster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos.

Aranda e colaboradores (2009) utilizaram o ácido nióbico como catalisador heterogêneo para a esterificação de ácidos graxos derivados do refino do óleo de palma com metanol e etanol. Em um procedimento típico, foram utilizados 307 g de ácidos graxos, 3,2% de catalisador e 149 mL de metanol ou 215 mL de etanol. Os experimentos foram conduzidos em reator pressurizado a 130 ºC, com rendimentos da ordem de 80 e 20% nas reações de esterificação com metanol e etanol, respectivamente. Tal processo patenteado (PI 0301103-8) serviu como base tecnológica para a instalação de uma unidade industrial de produção de biodiesel no Estado do Pará (ARANDA; ANTUNES, 2005).

3.3.5.3 Transesterificação

O principal método de produção do biodiesel é a transesterificação metílica de óleos vegetais em meio alcalino homogêneo. Contudo, também pode ser produzido em meio heterogêneo ou enzimático. Este processo bem estabelecido, introduzido no século XIX, tem

sido usado para aproveitar os ácidos graxos e triglicerídeos contidos em uma variedade de óleos e gorduras para a produção de biodiesel ao longo dos últimos anos (KNOTHE et al., 2006).

Neste processo, um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool, usualmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador (Figura 3.13). Três ésteres alquílicos são produzidos. Um segundo produto, o glicerol, também é produzido (MUNIYAPPA; BRAMMERY, 1996).

Figura 3.13. Reação de transesterificação de óleos e gorduras.

Fonte: MUNITAPPA; BRAMMERY (1996)

Os alcóxidos metálicos são os catalisadores mais utilizados, sendo que estes podem ser adicionados diretamente ao meio de reação ou produzidos *in situ*, mediante a dissolução de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou metilato de sódio no álcool utilizado como agente de transesterificação. O metilato apresenta vantagem sobre o uso de hidróxidos, pois evita a formação de água *in situ* na obtenção do alcóxido correspondente, favorecendo uma reação rápida e com alto rendimento (NELSON; SCHROCK, 2006; SINGH et al., 2006). Já na transesterificação em meio ácido homogêneo os catalisadores mais comuns são os ácidos de Bronsted- Lowry, como os ácidos sulfúrico e sulfônico (BOURNAY et al., 2005).

Além da escolha do catalisador, outros parâmetros reacionais são levados em consideração para que a qualidade dos ésteres alquílicos resultantes seja condizente com a normatividade requerida. Dentre eles destacam-se o tipo de álcool, a razão molar álcool:óleo, a agitação da mistura, o tempo e a temperatura reacional e, principalmente, o grau de refino do óleo vegetal empregado que deve ser isento de água tanto quanto possível e apresentar acidez inferior a 0.5% (ANTOLÍN et al., 2003).

A importância de baixos teores de água e acidez destaca-se, respectivamente, por hidrolisar os ésteres alquílicos e triglicerídeos a ácidos graxos livres e por favorecer a reação paralela de saponificação com o catalisador básico e consequentemente emulsionar o biodiesel com a glicerina formada (Figura 3.14).

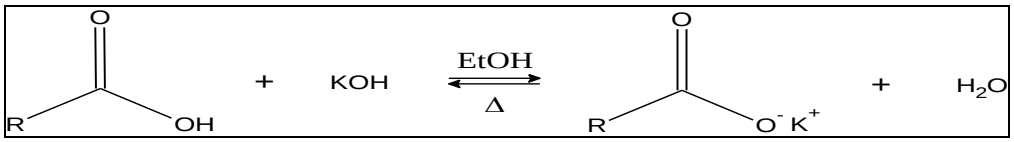

Figura 3.14. Reação de saponificação de um ácido graxo na presença de um catalisador básico em meio etanólico.

Fonte: MUNITAPPA; BRAMMERY (1996)

Esta reação é altamente indesejável, pois desativa a atividade do catalisador na reação de transesterificação. Por outro lado, excessos de sabão de sódio nos produtos devem ser separados após sedimentação e neutralizados a ácidos graxos por causa de sua solubilidade na fase de glicerol, podendo reduzir o rendimento dos ésteres alquílicos de ácidos graxos (podem atingir até 1% da produção) e inibem o processo de purificação posterior do biodiesel, incluindo a separação do glicerol e água de lavagem (NAG, 2008 apud LAM et al., 2010). Portanto, tanto a presença de água quanto a alta acidez no meio reacional levam a considerável perda de matéria-prima e redução do rendimento esperado (KNOTHE et al., 2006).

3.4 CATÁLISE HETEROGÊNEA

A catálise heterogênea é uma forma alternativa para a síntese de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) a partir de triglicerídeos que adquiriu atenção especial de muitos pesquisadores da área devido às vantagens que têm sido observadas em detrimento à catálise homogênea, eliminando os custos adicionais do processo associados à purificação para remoção do catalisador (SCHUMACHER et al., 1996). Os custos da produção de biodiesel podem certamente ser reduzidos com a substituição da catalise homogênea pela heterogênea, obtendo-se uma melhor qualidade dos ésteres e glicerol (DI SERIO et al., 2008).

Atualmente, a procura por catalisadores heterogêneos que possam processar eficientemente matérias-primas económicas com alto teor de ácidos graxos livres e umidade, utilizando métodos de processamento mais simples e econômicos na produção de biodiesel, vem sendo objetivo de muitas pesquisas na área de catálise.

Um processo bem conhecido é o catalisador composto de uma mistura de óxido de zinco e alumínio, promovendo a reação de transesterificação, sem perda de catalisador. A reação é realizada a uma temperatura e pressão mais elevada em relação aos processos de catálise homogênea com um excesso de metanol, que é removido por evaporação e reciclado

no processo com metanol fresco e para atender às especificações de qualidade a conversão química é realizada com duas etapas sucessivas de reação e separação do glicerol para alterar o equilíbrio da metanólise. O esquema deste processo é apresentado na Figura 3.15.

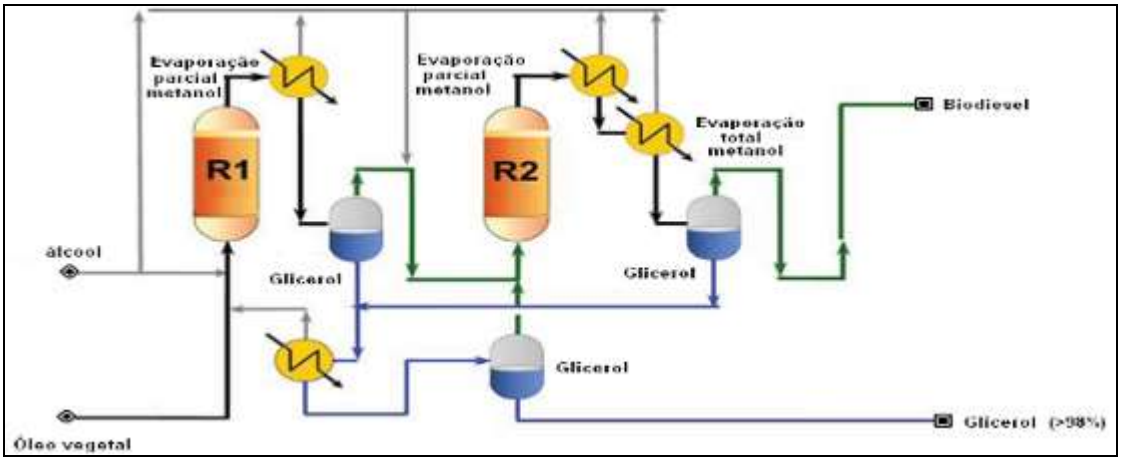

Figura 3.15. Esquema simplificado do novo processo heterogêneo Esterfif-HTM.

Fonte: Adaptado de BOURNAY et. al (2005)

O processo inclui dois reatores de leito fixo, alimentado com óleo vegetal e metanol em uma determinada proporção. O metanol em excesso é removido de cada reator por evaporação parcial. A seguir, os ésteres alquílicos e glicerol são separados. Nas saídas do processo o glicerol é recolhido e o metanol residual é removido por evaporação. A fim de obter o biodiesel dentro das especificações, os últimos traços de metanol e glicerol devem ser removidos. A etapa de purificação dos ésteres alquílicos produzidos no segundo separador, consiste numa vaporização total do metanol a vácuo, seguido de uma purificação final sobre um adsorvente para remover o glicerol solúvel.

Desta forma, os esforços têm sido investidos na busca de catalisadores ácidos ou básicos que poderiam ser usados no processo. Por exemplo, no caso de alguns óxidos metálicos sólidos, tais como o magnésio, estanho, e zinco, a pesar de serem catalisadores conhecidos, eles realmente agem de acordo com o mecanismo homogêneo e no final acabam como sabonetes ou gliceratos metálicos (GERARD et al., 2003). Por isso, diferentes materiais têm sido testados como catalisadores heterogêneos, com bons rendimentos quando a reação é realizada em altas temperaturas. Alguns pesquisadores têm alcançado alta produtividade em baixas temperaturas de reação usando catalisadores sólidos em pó, aliás, o dimensionamento destes processos catalíticos para um sistema industrial com reatores de leito fixo apresenta queda de pressão ao longo do leito.

Com tudo, um fator importante no desenvolvimento do sistema de catálise heterogênea é que este processo contínuo minimiza os custos de separação e purificação do produto, tornando-o economicamente viável e capaz de competir com o diesel de petróleo. Portanto, o desafio tecnológico está no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos práticos para aplicação industrial, com uma alta atividade para produção de biodiesel (LOTERO et al., 2005; DE ALMEIDA et al., 2008).

Dentre as vantagens do processo catalítico heterogêneo (XIE et al., 2006; CAO et al., 2008; HAYES, 2009; MELERO et. al., 2009), podem ser citadas:

- Não requer etapa de lavagem para purificação do biodiesel, nem remoção e neutralização do catalisador em excesso (prática que produz grande quantidade de efluente e onera o processo), portanto, o uso de catalisadores heterogêneos torna a produção de biodiesel um processo mais simplificado e com rendimentos de reação próximos aos valores teóricos;
- Evita a ocorrência de reações paralelas de saponificação na presença de óleos com altos teores de umidade e acidez livre, permitindo assim fazer uso de óleos e gorduras vegetais e animais não refinados na transesterificação, dispensando a etapa de pré-tratamento dessa matéria-prima;
- Minimiza a etapa de recuperação e secagem à vácuo do grande excesso de metanol necessário para o bom desempenho da reação de transesterificação por catálise básica homogênea;
- Promove considerável melhora na pureza da glicerina, com teor mínimo de 98%, visto que pode ser obtida isenta de qualquer contaminação com sal.

Contudo, a principal e melhor vantagem do processo de produção de biodiesel via catálise heterogênea sobre o homogêneo é o prolongado tempo de vida do catalisador, possibilitando sua reutilização por vários ciclos de produção. Sendo assim, características dos catalisadores heterogêneos como atividade catalítica, tempo de vida e flexibilidade para sua utilização em diferentes tipos matérias-primas, resulta em grande impacto no custo de produção (DAE-WON et al., 2009).

Investigações preliminares já mostraram, por exemplo, que o consumo de catalisador pode ser drasticamente reduzido ao substituir-se o uso de hidróxido de sódio por óxido de magnésio. Para efeito de comparação, dados mostram que para a produção de 8000 toneladas de biodiesel podem ser necessárias 88 de hidróxido de sódio, enquanto apenas 5.7 toneladas

de óxido de magnésio são necessárias para a produção de 100000 toneladas de biodiesel (SEMWAL, 2011).

Várias classes de compostos químicos têm sido propostas como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel. Na Tabela 3.6 se faz a relação das diversas classes de catalisadores heterogêneos e de alguns representantes escolhidos por serem os mais comumente investigados e citados na literatura. Em geral, a ação catalítica destes materiais se deve a sítios ácidos de Brönsted-Lowry e/ou a sítios ácidos ou básicos de Lewis (SUAREZ et al., 2007; CORDEIRO et al., 2011).

Os ácidos de Brönsted-Lowry também podem ser utilizados como catalisadores homogêneos para produção do biodiesel, porém, a cinética da alcoólise é lenta e requer que a reação seja realizada próxima da temperatura de ebulição do álcool utilizado como agente de transesterificação. Canacki e Gerpen (1999) obtiveram rendimentos de 98% na metanólise do óleo de soja, com razão molar álcool:óleo de 30:1, 3% de H_2SO_4 a 60 °C por 48 h.

Tabela 3.6. Relação dos principais catalisadores ácidos e básicos utilizados na produção de biodiesel.

Classificação do Catalisador		Representantes mais comuns
Catalisadores básicos sólidos	Óxidos alcalino terrosos	MgO; CaO; BaO; SrO
	Óxidos alcalino terrosos suportados e mistura de óxidos	(CaO)x(ZnO)y;(CaO)x/(La2O3)y;CaO/Al2O3; MgO/Al2O3
	Sais de metais alcalinos suportado	Na/NaOH/Al_2O_3; KNO_3/Al_2O_3; KF/*Y*-Al_2O_3
	Minerais de argila	hidrotalcita (Mg-Al-CO_3)
	Base resinosa	Diaion PA308; PA306s; HPA25; PK208
	Exoesqueleto de animais	Cascas de ovo, tartaruga, caranguejo e ostra.
Catalisadores ácidos sólidos	Óxidos metálicos sulfatados ou fosfatados	Zircônia sulfatada; óxido de alumínio sulfatado, nióbia fosfata, nióbia sulfatada.
	Heteropoliácidos	$H_3PW_{12}O_{40}$; $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$
	Resinas sulfônicas	Estireno-DVB; Amberlist-35; Amberlyst-15; Amberlyst BD20
	Base natural	d-glucosesulfonada
Catalisadores anfóteros	Óxido de zinco e chumbo	ZnO; PbO; PbO_2
	Lantânio-zinco	ZnO/La_2CO_3/LaCOOH
Outros catalisadores	Zeólitas	HZSM-5; Zeolita Y; Zeolita USY

Fonte: Adaptado de CORDEIRO et al. (2011)

3.4.1 Catalisadores heterogêneos ácidos

A habilidade de sólidos ácidos poderem ser utilizados como catalisadores está relacionada à natureza de sua superfície, mais especificamente a fenômenos de interação de

seus sítios ácidos. Esses sítios podem exibir natureza ácida de Bronsted e de Lewis, os quais influenciam de forma particular as transformações (BRUNNER, 1997; CORMA; GARCIA, 1997).

Vários estudos disponíveis na literatura buscam estabelecer uma relação entre as propriedades ácidas dos sólidos usados como catalisadores e os mecanismos e seletividades das reações. No entanto, em função de uma caracterização incompleta dos catalisadores, existem diferentes pontos de vistas sobre a influência da força e da natureza dos sítios ácidos na catálise. Talvez a complexidade no estudo de catalisadores heterogêneos ácidos, quando comparados aos líquidos ácidos, seja que nos primeiros a quantidade de sítios, a natureza e a força ácida diferem em cada região do sólido (CORMA; GARCIA, 1997; BORGES, 2011b).

3.4.1.1 Acidez no estado sólido

No entendimento da acidez em sólidos, a visão protônica de Brønsted-Lowry e a eletrônica de Lewis respondem, tradicionalmente, por sistemas distintos.

Na acidez de Brønsted o grupo doador de prótons é usualmente representado de forma simplificada como um H+ ligado a um átomo de oxigênio (-OH) em superfícies de óxidos, e é chamada de sítios ácidos de Brønsted. Nestes materiais os grupos básicos são os íons oxigenados (O-) resultantes da dissociação do próton ou gerados por desidratação de duas hidroxilas terminais ($X\text{-}OH + X\text{-}OH \rightarrow X\text{-}O^- + H_2O$). A acidez de Lewis comumente está associada aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição através de seus orbitais d incompletos, capazes de receber elétrons. Frequentemente estes metais formam catalisadores, homogêneos ou heterogêneos, com a habilidade de processar com eficiência diversas reações químicas.

Uma das principais dificuldades da utilização de sistemas ácidos heterogêneos é que no meio sólido, usualmente, é necessário um esforço adicional para incrementar e estabilizar a acidez superficial. Os aluminossilicatos conhecidos como zeólitas, possuem acidez de Brønsted e acidez de Lewis, associada ao alumínio substituído isomorficamente pelo silício. A acidez destes materiais depende essencialmente da localização e do conteúdo de alumínio na estrutura do silicato, além do estado de coordenação do alumínio, sendo frequentemente desejável, no caso das zeólitas, a coordenação tetraédrica (AlO_4^-). No caso de haver baixa densidade de sítios ácidos de Brønsted, como na zeólita Y ou ZSM-5 nas formas protônicas, a força ácida é alta, pois os prótons não dissociados pouco interagem entre si. Com a finalidade de aumentar a força dos sítios ácidos e a estabilidade da estrutura, zeólitas com baixo teor de

alumínio são preparadas por processos de desaluminização. Zeólitas Y que passam por este procedimento são chamadas de zeólitas Y ultra-estáveis (USY, da sigla em inglês *UltraStable Y zeolite*) e comportam vasta aplicação nos processos de craqueamento catalítico, entre outros.

As zeólitas são exemplos clássicos da capacidade de controle da quantidade (densidades) e natureza (força) de sítios ácidos, o que garante, entre outras propriedades importantes, o especial interesse por estes materiais. Porém, existem inúmeras alternativas aplicáveis para outros óxidos. Por exemplo, a nióbia fosfatada atualmente é de grande interesse em catálise heterogênea, por oferecer atividade, elevada estabilidade térmica, e o mais importante, tolerância à água. A nióbia fosfatada é um exemplo de sólido ácido que apresenta propriedades ácidas únicas como: sítios ácidos Lewis-Brønsted e densidade de sítios ácidos ajustáveis.

Nesse contexto, considerando o objetivo do presente trabalho, os catalisadores heterogêneos ácidos zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) serão empregados tanto na etapa de hidrólise quanto na etapa de esterificação dos ácidos graxos, buscando-se, de preferência, um mesmo catalisador ativo para ambas as reações.

3.4.1.2 Zeólitas

Definem-se como zeólitas, sólidos que apresentem qualquer estrutura tridimensional contendo átomos tetraedricamente coordenados uns aos outros através de átomos de oxigênio compartilhados, cuja densidade estrutural seja menor que 21 átomos tetraedricamente coordenados por 1000 Angstrons.

De acordo com a definição clássica, o termo zeólita abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio. No entanto, o uso desse termo já foi estendido para designar estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos (PO_4, GaO_4, etc.). Atualmente, as zeólitas abrangem, quimicamente, os aluminossilicatos cristalinos hidratados, de estrutura aberta, constituída por tetraedros TO_4 (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co,...) ligados entre si através de átomos de oxigênio, e a fórmula química por célula unitária é Mx/n $[(AlO_2)x\ (SiO_2)y]$. m H_2O, em que: M é o cátion de valência n, m é o número de moléculas de água e (x + y) é o número de tetraedros por célula unitária.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da

composição química. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos (< 4 Å), médios (4 – 6 Å), grandes (6 – 8 Å), ou supergrandes (> 8 Å). Peneiras moleculares com poros maiores que 20 Å, com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas, exemplificadas na Tabela 3.7 (SILVA; RODRIGUES, 2010).

As vantagens mais relevantes alcançadas com a utilização das zeólitas na catálise heterogênea são a flexibilidade estrutural, por poderem ser sintetizadas com diferentes estruturas, tamanho de poros, razão Si/Al e níveis de troca protônica, além de possibilitarem a escolha da estrutura porosa e hidrofobicidade de acordo com a polaridade da molécula a ser reagida.

Tabela 3.7. Características dos poros de algumas peneiras moleculares

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro (Å)	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade*
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTA	3
Médio	5,3 x 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3
	3,9 x 6,3	AIPO-11	AEL	1
	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	1
Grande	7,3	AIPO-5	AFI	1
	7,4	Zeólita X, Y	FAU	3
	~6 x ~7	Zeólita β	BEA	3
Supergrande	7,9 × 8,7	AlPO-8	AET	1
	12,1	VPI-5	VFI	1
	13,2 × 4,0	Cloverita	CLO	3
Mesoporoso	15-100	MCM-41		1

* Dimensionalidade 1= canais unidirecionais. 2= canais cruzados. 3= canais nas três direções x, y e z.

Fonte: LUNA; SCHUCHARDT 2007.

Outra característica desses materiais é que apresentam uma estrutura que permite a geração de sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada, e de uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes seletividades em função da geometria dos reagentes, dos produtos e do estado de transição (LUNA; SCHUCHARDT 2007).

Como os canais e os poros são os responsáveis pela difusão e acessibilidade dos substratos a sítios específicos existentes nas zeólitas, sua natureza e distribuição são fundamentais para determinar as propriedades físico-químicas das peneiras moleculares. Segundo a literatura, a estrutura e distribuição desses canais variam consideravelmente, sendo que, há três classes principais identificadas (SILVA; RODRIGUES, 2010):

a. *Unidimensional*: não ocorre a interconexão entre os canais, como por exemplo, ocorre na zeólita L;

b. *Bidimensional*: a interconexão ocorre, mas, é restrita a alguns planos, como acontece na mordenita;

c. *Tridimensional*: subdivide-se em dois tipos: canais que possuem diâmetros diferentes em função da direção cristalográfica, por exemplo, na gmelinita; e com os diâmetros de todos os canais idênticos, independente da direção, como, por exemplo, a zeólita Y.

Na Tabela 3.8, a composição e propriedades das principais classes de peneiras moleculares microporosas são comparadas.

Tabela 3.8. Composição e propriedades de zeólitas e análogos.

Peneira molecular	Composição	Propriedades
Aluminossilicatos	$(Si^{IV}\text{-}O\text{-}Al^{III}\text{-}O\text{-}Si^{IV})^{-}$ H^{+} ou M^{n+}	Carga negativa na estrutura, hidrofílica, têm sítios ácidos e de troca iônica.
Silicalitas	$Si^{IV}\text{-}O\text{-}Si^{IV}\text{-}O\text{-}Si^{IV}$	Não têm sítios ácidos nem de troca iônica, estrutura neutra, hidrofóbica.
Aluminofosfatos	$Al^{III}\text{-}O\text{-}P^{V}\text{-}O\text{-}Al^{III}$	Não têm sítios ácidos nem de troca iônica, estrutura neutra, hidrofílica.
Silicalumino-fosfatos (SAPO)	$(Si^{IV}\text{-}O\text{-}Al^{III}\text{-}O\text{-}P^{V})^{-}$ H^{+} ou M^{n+}	Carga negativa na estrutura, hidrofílica, têm sítios ácidos e de troca iônica.

Fonte: LUNA; SCHUCHARDT 2007.

De um modo geral, zeólitas são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise (CIOLA, 1981). Além disso, o acesso de moléculas do solvente ao sítio ativo é dificultado porque este se localiza dentro de uma cavidade de dimensões moleculares, de forma a isolar parcialmente as moléculas dos reagentes no interior sítio ativo, em condições semelhantes às de reações em fase gasosa, que são geralmente mais rápidas do que reações em solução (SHELDON, 1993).

As zeólitas possuem importância peculiar como catalisadores ácidos nas indústrias químicas e petroquímicas e a sua atividade catalítica está intimamente relacionada com o numero e com o tipo de sítios ácidos (Bronsted e/ou Lewis) existentes na estrutura desses sólidos. No caso específico dos materiais zeolíticos, a acidez advém principalmente dos sítios ativos ácidos de Bronsted (Figura 3.16).

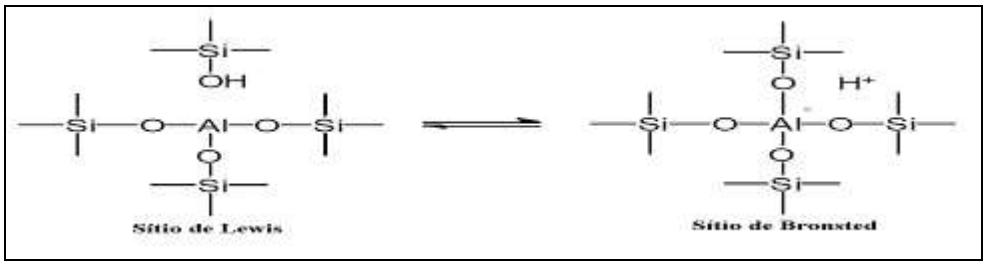

Figura 3.16. Sítios ácidos em zeólitas

Fonte: LUNA; SCHUCHARDT 2007.

A presença de apenas SiO_2 tetraédrico nos materiais os tornam eletricamente neutros e portanto, nenhuma acidez é encontrada em sua superfície. Entretanto, sítios ácidos de Bronsted aparecem nas zeólitas porque espécies Si^{4+} são isomorficamente substituídas por um cátion metálico trivalente como o Al^{3+} e uma carga negativa é então criada na rede zeolítica que é balanceada por um próton (H^+) ou por outros contraíons, como NH^{4+}, K^+, Na^+, etc. O sitio de Bronsted nas zeólitas caracteriza-se particularmente pela ligação entre o próton e o átomo de oxigênio, o qual ainda está conectado aos átomos vizinhos de silício e alumínio, resultando em sítios hidroxilas. A primeira descrição da estrutura química desses sítios hidroxilas nas zeólitas foi proposta de forma que o grupo Si-OH estivesse apenas sendo fortemente influenciado pelo alumínio vizinho (Al^{3+}), mas na realidade essa teoria era uma extensão do modelo feito para explicar a formação de sítios ácidos fortes na superfície de aluminossilicatos amorfos. Posteriormente, ela foi aperfeiçoada passando a considerar que o oxigênio está quimicamente ligado tanto ao Al^{3+} quanto ao Si^{4+}. Assim, em zeólitas, as ligações Al-O e Si-O tornam-se praticamente equivalentes devido a um reajuste global das ligações em todo o cristal.

Para se compreender melhor a acidez das zeólitas na Figura 3.17 se representa a estrutura da zeólita na sua forma protônica, com destaque para o sitio acido de Bronsted, e sódica.

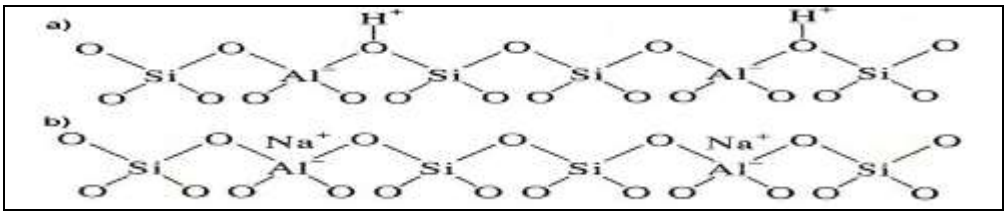

Figura 3.17. Representação simplificada da estrutura da zeólita na sua forma (a) protônica e (b) sódica.

Fonte: BORGES, 2011a.

Na forma protônica representada na Figura 3.17, a ligação química entre o grupo –OH e os átomos vizinhos de Si e Al, formam o sitio ácido de Bronsted. Já é reconhecido que o próton é móvel dentro da estrutura zeolítica em estudos baseados em espectroscopia de infravermelho (espectroscopia IV). Além disso, a força acida de sítios de Bronsted também depende de sua geometria local: das ligações T-O e dos ângulos T-OT, relacionados com a estrutura da zeólita (BORGES, 2011a).

Além dos sítios ácidos de Bronsted, as zeólitas podem ainda apresentar sítios ácidos de Lewis, isto é, sítios que aceitam pares de elétrons. Estes estão relacionados com a formação de agregados óxidos ou íons dentro dos poros das zeólitas e são tratados como espécies com uma quantidade considerável de alumínio fora da rede, denominado espécies EFAl (EFAl, sigla em inglês para *extraframework aluminium*), que serão discutidas mais adiante.

É importante ressaltar que os sítios ácidos das zeólitas encontram-se no interior de seus poros, portanto, pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico. Além disso, alguns tipos possuem acidez cerca de 10 milhões de vezes mais fortes do que o ácido sulfúrico concentrado (LUNA; SCHUCHARDT 2007). Por isso, inicialmente, as zeólitas foram consideradas um grande bônus para o meio ambiente, chegando até a serem classificadas como resíduo não perigoso pela EPA (Agência Norte-Americana de Proteção ao Meio Ambiente). Entretanto, esse conceito foi revisto, em 1996, pelo fato de que, após serem usados, nas unidades petroquímicas em especial, tais catalisadores tornaram-se poluentes em potencial, devido a três fatores básicos: o teor, normalmente, considerável de metais pesados; a presença de compostos altamente cancerígenos, presentes nos inevitáveis depósitos de coque, que se alojam sobre sua superfície no decorrer de seu uso, que é a principal causa de desativação das zeólitas, e a elevada ácido-basicidade desses materiais, muito superior à dos solos.

3.4.1.2.1 Zeólita Y

A zeólita sintética do tipo Y tem em sua estrutura a unidade fundamental sodalita (caixa sodalita ou caixa beta), que é um octaedro truncado constituído de unidades tetraédricas de TO_4 (T = Si, Al, P, etc.), que se ligam entre si pelos quatro vértices de oxigênio, formando assim uma estrutura microporosa como esquematizado na Figura 3.18. São formados então, 24 tetraedros para dar origem à caixa sodalita, que está interligada por meio de prismas hexagonais (C_6-C_6). Estes por sua vez, estão conectados por íons oxigênio, dando origem a vários tipos de cavidades (GIANNETO 1990; BORGES, 2011a).

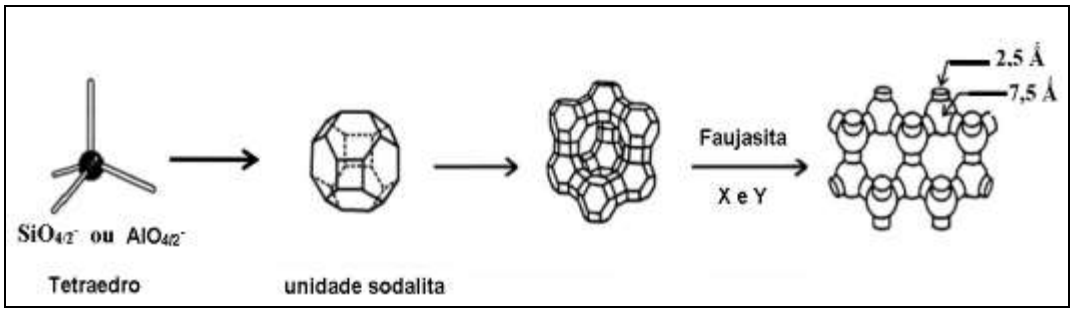

Figura 3.18. Unidade estrutural básica, estrutura microporosa e dimensões de poros das zeólitas X e Y.

Fonte: BORGES, 2011a.

A união das unidades C_6-C_6 com quatro das faces hexagonais das caixas sodalitas formam uma grande cavidade, a supercavidade alfa, com um diâmetro interno de 12,5 Å. A combinação das supercavidades alfa entre si e com as caixas sodalitas origina a estrutura final da zeólita, que apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si (Figura 3.19):

a. Um sistema formado pela união das supercavidades alfa, ao qual se tem acesso por meio de poros delimitados por anéis de 12 átomos de oxigênio (poros largos) de abertura livre igual a 7,5 Å e;

b. Um sistema de canais formados pela conexão alternada de caixas sodalitas e supercavidades alfa, ao qual se tem acesso por aberturas formadas por seis átomos de oxigênio de diâmetro igual a 2,5 Å.

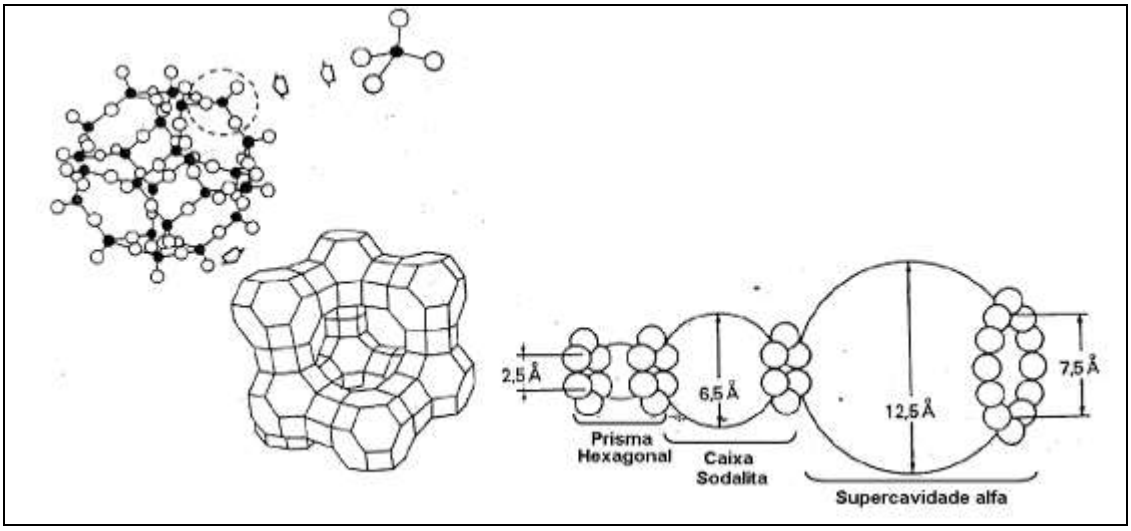

Figura 3.19. Formação da zeólita Y a partir de tetraedros TO_4 e corte da estrutura mostrando as diferentes cavidades ligadas por anéis de 6 e 12 oxigênios.

Fonte: BORGES, 2011a.

O segundo sistema de canais, devido ao seu pequeno sistema de poro, é inacessível para moléculas orgânicas e inorgânicas, enquanto o primeiro é suficientemente grande para permitir o acesso da maioria das moléculas orgânicas normalmente utilizadas como reagentes. Dessa forma, origina-se a morfologia faujasitas (FAU), com uma razão Si/Al intra-reticular acima de 1,5 e com 192 tetraedros por cela unitária (GIANNETO 1990; SMART; MOORE, 1992; LUNA; SCHUCHARDT 2007; BORGES, 2011a).

3.4.1.2.2 Zeólita USY

Uma das características mais importantes das zeólitas é sua capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions de compensação e esse tratamento pode conduzir a modificações muito importantes na acidez, na capacidade de adsorção e na estabilidade térmica.

Uma forma de modificação e ajuste de propriedades das zeólitas muito importante é a desaluminização. Isso porque a variação da razão Si/Al na rede zeolítica leva a mudanças significativas de acidez, de estabilidade e, inclusive, da característica hidrofílica/hidrofóbica, que consequentemente determinará suas propriedades catalíticas e de adsorção.

A resistência da estrutura zeolítica a tratamentos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas aumenta com a diminuição da quantidade de alumínio intrarreticular, isto é, com o aumento da relação Si/Al estrutural (SANO et al, 1996; BORGES, 2011a).

De forma sucinta, desaluminizar consiste em remover total ou parcialmente os átomos de alumínio do esqueleto cristalino sem afetar preferencialmente, o grau de cristalinidade do sólido. Contudo, seja qual for o método utilizado para se desaluminizar a zeólita por troca ou por remoção, ao final do processo geralmente haverá formação da uma quantidade considerável de alumínio fora da rede (espécies EFAl).

Tratando-se da zeólita Y amoniacal e dependendo ainda das condições na quais é realizada sua desaluminização, pode-se obter uma zeólita protônica convencional que tem sua estrutura colapsada a temperaturas de aproximadamente 600ºC, ou pode-se obter também uma zeólita protônica conhecida como ultraestável (USY, sigla em inglês para *ultrastable Y*), que pode resistir temperaturas superiores a 900 ºC (GIANNETO 1990; KAO et al., 2004). A primeira, convencional, é obtida em condições de calcinação em que existe pouca interação entre a zeólita Y com a água e o gás amoníaco desprendidos. Já a zeólita USY pode ser obtida quando a retirada da amônia é feita na presença de vapor de água ou em condições de calcinação que permitam uma grande interação da zeólita Y com a água e o gás amoníaco desprendidos. Nesse ultimo caso, a retirada de NH_3 e acompanhada da desaluminização, a

qual conduz a um aumento da relação Si/Al intrarreticular e, consequentemente a um aumento da resistência térmica da zeólita. Experimentalmente, esse método é realizado via desaluminização por remoção utilizando uma fonte externa de vapor de água (processo hidrotérmico, ou, como chamado no inglês, processo *steaming*), ou pode ser feito ainda utilizando-se a água de hidratação da zeólita (ultraestabilização por *self steaming*), de forma que ela mesma possa produzir sua hidrólise.

Zeólitas Y desaluminizadas (DAY, sigla em inglês para *Dealuminated Y*) via processos hidrotérmicos vem sendo aplicadas como catalisadores por mais de três décadas, sendo que o trabalho pioneiro na desaluminização de zeólitas do tipo NH_4Y por vapor de agua foi reportado por McDaniel e Maher em 1968 (LUTZ et al., 2010). A atividade da zeólita Y de partida para o craqueamento catalítico de alcanos, por exemplo, é muito pequena, mas a USY preparada via vapor de água apresenta alta atividade para essas reações. Sabe-se também, que essa forma de desaluminização leva à formação de espécies de alumínio insolúveis, que podem ser facilmente eliminadas por tratamento com uma solução acida diluída, sem perigo de perda da cristalinidade como se mostra na Figura 3.20. Nessa espécie polimérica o cátion $Al(H_2O)_6^{+3}$ pode desprotonar e se oligomerizar por meio de pontes Al-O(H)-Al (GIANNETO 1990).

Figura 3.20. Espécie polimérica de alumínio, insolúvel em agua, formada a partir do processo de ultraestabilização da zeólita amoniacal Y.

Fonte: GIANNETO, 1990.

A desaluminização feita mediante processo hidrotérmico (steaming) pode ser ainda conduzida não apenas para promover maior estabilização, mas também, para modificar a acidez das zeólitas.

A composição química do catalisador é um dos fatores supracitados do qual depende a acidez de Bronsted na zeólita e merece destaque porque diz respeito à influência da razão Si/Al nos matérias ácidos. Segundo o que vem sendo exposto, a acidez de Bronsted depende das cargas geradas nas zeólitas pelos átomos de alumínio. Então fica claro que o número total de sítios ácidos de Bronsted presentes no catalisador irá depender da razão Si/Al reticular, ou, de forma mais geral, da proporção dos cátions M^{4+}/M^{3+}. O aumento da proporção Si/Al na zeólita faz com que os sítios ácidos de Bronsted se tornem mais isolados e, dessa forma, ocorre um aumento da força ácida total do material (ROSENBACH; MOTA, 2008).

Por outro lado, a presença de alumínios fora da rede zeolítica (espécies EFAl) pode aumentar a acidez dos sítios de Bronsted devido ao chamado efeito de polarização, que gera uma interação entre sítios ácidos de Lewis e Bronsted, ou pode ter sua própria atividade catalítica. Igualmente, pode bloquear um sitio ativo por troca iônica com o próton ou mesmo bloquear o acesso aos microporos formando volumosas espécies oligoméricas (GIANNETO 1990; CORMA, 1995; BORGES, 2011a). As espécies EFAI podem assumir diversas formas, como Al^{3+}, $Al(OH)^{2+}$, AlO^{+}, $Al(OH)_2^{+}$, AlO(OH), $Al(OH)_3$, etc., e por isso, sua influencia no comportamento catalítico da zeólita pode variar, podendo aumentar e diminuir a força de sítios ácidos de Bronsted; polarizar moléculas aumentando sua reatividade química; e catalisar uma transformação química (GIANNETO 1990; BORGES, 2011a). Apesar de existirem pequenas discrepâncias na literatura, a maioria dos resultados indica que a força ácida das zeólitas é comparável a soluções 90% de ácido sulfúrico. Koltunov e Sobolev (2008), inclusive, concluíram que a força ácida das zeólitas H-USY estudadas se igualou àquela fornecida pelo acido sulfúrico para a clivagem do hidroperóxido de cumeno, para formação de fenol e acetona.

3.4.1.3 Catalisadores à base de nióbio

3.4.1.3.1 Óxido de nióbio

O óxido de nióbio ou pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um sólido insolúvel, de cor branca, sendo estável ao ar e podendo ser muitas vezes descrito como anfótero; no entanto, é mais caracterizado como inerte. Apresenta uma estrutura que envolve um octaedro NbO_6 ligado pelas bordas e cantos (Figura 3.21).

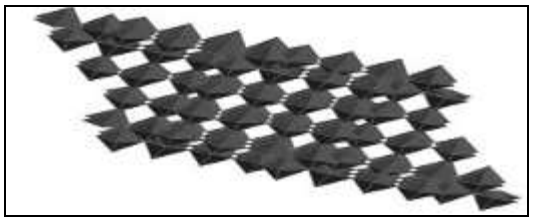

Figura 3.21. Representação da estrutura do óxido de nióbio[1].

Submetido a um fluxo H_2 a temperaturas de redução elevadas (800-1300ºC), o Nb_2O_5 transforma-se em um dióxido NbO_2, com uma estrutura rutilo distorcida e diamagnética, sendo esta redução reversível. A estrutura NbO_2 só existe quando a razão do oxigênio é

[1] http://www.webelements.com

mantida próxima a dois, por exemplo, um óxido de composição $NbO_{2.09}$ apresenta linhas de difração de raios X que são características do pentóxido, mesmo que contenha somente um pequeno excesso de oxigênio. A estrutura do nióbio é complicada e apresenta um considerável polimorfismo (NOWAK, 1999).

O óxido de nióbio amorfo aumenta o grau de cristalinidade e forma fases mais estáveis de Nb_2O_5 entre 300 e 1000 ºC (Figura 3.22).

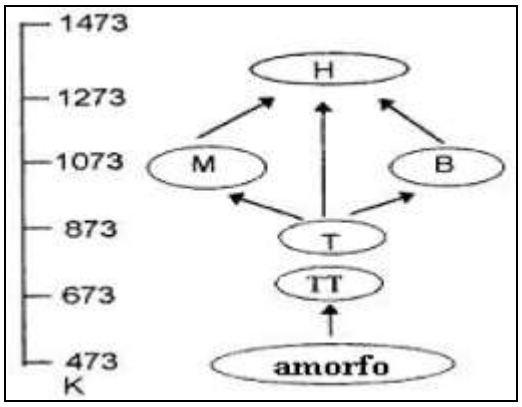

Figura 3.22. Polimorfismo do Nb_2O_5

Fonte: SILVA; RODRIGUES, 2010.

O óxido de nióbio amorfo começa a cristalizar em baixa temperatura e apresenta a 500ºC, a chamada forma T. A cristalização ainda pode ocorrer em alta temperatura, a 830ºC onde a forma apresentada é a forma M e por último a forma H, quando aquecido a temperaturas superiores. Essas transições polimórficas acontecem irreversivelmente e em temperaturas que ainda não são bem definidas. Embora estas três modificações cristalinas aconteçam (as quais tem sido chamada como γ=T, β=M e α=H), as forma β e α são essencialmente as mesmas, portanto as transições ocorrem a partir da γ para a α. Existe também uma fase intermediária, a fase TT-Nb_2O_5 (300-500 ºC) que possui uma célula unitária pseudohexagonal com um defeito constitucional de um átomo de oxigênio por célula unitária (NOWAK, 1999).

3.4.1.3.2 Ácido nióbico

O óxido de nióbio hidratado, mais conhecido como ácido nióbico ($Nb_2O_5.nH_2O$), é obtido como um precipitado branco com uma quantidade de água indeterminada, quando os complexos solúveis do metal são hidrolisados ou quando a solução de óxido de nióbio é acidificada. Em solução aquosa existem diferentes tipos de espécies iônicas do óxido de nióbio como: $NbO_2(OH)_4^{-3}$, $Nb_6O_{19}^{-8}$, $H_xNb_6O_{19}^{-(8-x)}$, sendo x=1,2 ou 3, e $Nb_{12}O_{36}^{-12}$. Estas

espécies presentes são determinadas em função do pH da solução e da concentração do óxido de nióbio, como se mostra na Tabela 3.9 (TAVARES, 2010).

Tabela 3.9. Espécies de nióbio aquoso na faixa de pH de 14,5 a 0,55.

pH da solução	Espécies
>14,5	$NbO_{2-}(OH)_4^{3-}$
14,5	$Nb_6O_{19}^{8-}$
11,5	$H_xNb_6O_{19}^{(8-x)-}$
6,5	$Nb_{12}O_{36}^{-12}$, $Nb_2O_5.nH_2O$
3,65	$Nb_{12}O_{36}^{-12}$, $Nb_2O_5.nH_2O$
0,55	$Nb_2O_5.Nh_2O$

Fonte: TAVARES, 2010

Segundo (TANABE, 2003) a acidez do ácido nióbico tem uma alta força ácida (Ho= -5,6), equivalente á 70% da encontrada no ácido sulfúrico, e apresenta sobre sua superfície sítios ácido de Lewis, cujo número aumenta com o acréscimo da temperatura de pré-tratamento acima de 500ºC, e sítios ácidos de Bronsted, que são mais abundantes a 100ºC e diminuem em alta temperatura.

A Figura 3.23 mostra a estrutura do ácido nióbico como um possível isopoliácido de composição $H_8Nb_6O_{19}$, apresentando oito prótons sobre oito faces triangulares de um octaedro formado por seis átomos de nióbio. Esses prótons são estáveis e é essa característica que aumenta a sua força acida (USHIKUBO et al., 1996).

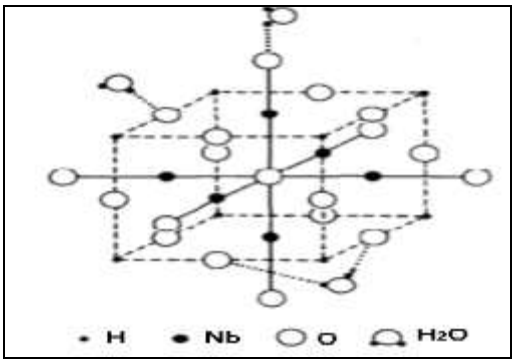

Figura 3.23. Representação da estrutura possível do ácido nióbico (óxido de nióbio hidratado).

Fonte: USHIKUBO et al., 1996.

Segundo estudos reportados por vários autores o processo de desidratação altera imediatamente a estrutura octaédrica distorcida NbO_6 devido à remoção da água coordenada, mas não perturba, apenas distorce um pouco a estrutura octaédrica NbO6. Se a distorção fosse forte, ou seja, alta distorção da estrutura octaédrica NbO_6, a ligação estabelecida seria Nb=O a

qual está associada com sítios ácidos de Lewis. Já uma distorção leve da estrutura octaédrica, com grupos NbO_7 e NbO_8, só apresenta ligações do tipo Nb-O e estas estão associadas aos sítios ácidos de Bronsted (DENG et al., 1996; USHIKUBO et al., 1996).

De acordo Ushikubo e colaboradores (1996) existem comportamentos diferentes para a adsorção de água e metanol sobre uma superfície ordenada do óxido de nióbio (Nb_2O_5), ou sobre uma superfície com defeitos. Os defeitos de formação produzidos pelas vacâncias de oxigênio representam uma importante função na adsorção de moléculas na superfície do óxido, por exemplo: a água e o metanol são adsorvidos associativamente, na superfície do óxido ordenado à temperatura ambiente, porém, na superfície do óxido com defeito a adsorção de água e metanol acontece de forma dissociativa. Portanto a vacância do oxigênio, representada na Figura 3.24, está relacionada com a origem da acidez do óxido de nióbio.

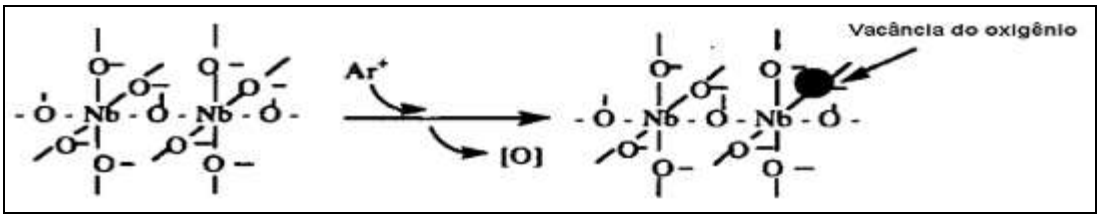

Figura 3.24. Superfície do óxido de nióbio mostrando a vacância do oxigênio.

Fonte: USHIKUBO et al., 1996.

Outro ponto importante para a avaliação das propriedades ácidas é a escolha da base, pois, segundo o conceito fundamental da teoria de Bronsted, a transferência do próton é do ácido para a base, e dependendo do tipo de base e da reação, muitos sítios ácidos deixam de ficar acessíveis na superfície. A água pode ser utilizada como base, pois ela satisfaz muitos requisitos, dentre estes, é uma molécula pequena, capaz de acessar facilmente todos os sítios ácidos. As reações com água são quantitativas e equilibradas, e as espécies formadas podem ser mais facilmente identificadas e sua concentração determinada (BATAMACK et al., 1996 apud PRASETYOKO et al., 2008).

Enfim, o ácido nióbico, exibe, consideravelmente, uma alta força na presença de vapor de água, e por todas as propriedades já apresentadas, ele vem sendo estudado e utilizado como catalisador ácido em reações de desidratação, alquilação, condensação e hidratação. Do mesmo modo, as pesquisas e desenvolvimento de aplicações catalíticas de compostos de nióbio têm sido amplamente reportados nos últimos 20 anos. Nesse contexto, é importante ressaltar que o Brasil detém a maior reserva de nióbio do mundo, e o desenvolvimento de

tecnologias que utilizem esse elemento é crucial para um melhor aproveitamento e valorização do mesmo.

3.4.1.3.3 Nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5)

O ácido nióbico ($Nb_2O_5.nH_2O$) em particular, por possuir grande quantidade de água exibe alta atividade catalítica em reações com participação ou liberação de moléculas de água. Apesar disso, nas temperaturas entre 400 e 500ºC, ele começa a cristalizar para a chamada forma γ com perda de água, e a partir de 830°C cristaliza totalmente para a forma α. Estas transições levam a perda de textura, acidez superficial e propriedades catalíticas. A fim de estabilizar estas propriedades, Iizuka e colaboradores (1989) prepararam a nióbia fosfatada a partir da impregnação do ácido nióbico com ácido fosfórico (H_3PO_4/Nb_2O_5). Os resultados mostraram que a cristalização do nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5 foi inibida mesmo em temperaturas superiores a 500ºC. Segundo Okasaki e Nauto (1993), a nióbia fosfatada é facilmente formada por adição de ácido fosfórico numa solução contendo um íon de nióbio (Nb) pentavalente. Entretanto, a preparação do nióbia fosfatada amorfa não é tão fácil, uma vez que tende a cristalizar em solução ou por secagem ao ar.

A nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), além de apresentar alta atividade catalítica, seletividade e estabilidade similares ao ácido nióbico, tem uma maior força ácida ($Ho \leq -8,2$), equivalente á 90% da encontrada no ácido sulfúrico (H_2SO_4), e suas propriedades superficiais ácidas e catalíticas têm sido amplamente reportadas na literatura (FLORENTINO et al., 1992; OKASAKI; NAUTO, 1993; NOWAK; ZIOLEK, 1999; DOS SANTOS et al., 1999; TANABE, 2003; ZIOLEK, 2003; REGUERA et al., 2004; DE PIETRE et al., 2010).

Nos estudos de Martins e colaboradores (1989) sobre as propriedades catalíticas, texturais e de acidez da nióbia fosfatada e do ácido nióbico ($Nb_2O_5.nH_2O$) da CBMM, a diferentes temperaturas (150º C, 300º C e 500º C), encontraram que as propriedades ácidas, texturais e catalíticas da nióbia fosfatada são superiores do que o ácido nióbico. A nióbia fosfatada exibiu sítios ácidos com uma força de $Ho \leq -8.2$, enquanto o ácido nióbico apresentou sítios ácidos com força de $Ho \leq -5.6$ (100 e 300°C) e $Ho \leq -3,3$ (500° C).

Posteriormente, Okasaki e Nauto (1993) pesquisaram a atividade catalítica da nióbia fosfatada amorfo na esterificação do ácido acético com vários álcoois. Nos resultados experimentais obtidos na reação do ácido acético com 1-butanol foram alcançadas conversões superiores a 90%. A nióbia fosfatada amorfa não se cristalizou a temperaturas superiores a 800°C e exibiu elevada atividade catalítica, mesmo em altas temperaturas como 500°C. Além

disso, a sua atividade catalítica foi reforçada na presença de vapor de água o que sugere que o seu potencial como catalisador em reações de catalise ácida com participação de moléculas de água é similar ao ácido nióbico.

Ainda assim, na pesquisa de Carvalho e colaboradores (2006) sobre a produção de biodiesel via transesterificação etílica do óleo de soja (refluxo, 78ºC e 2h de reação) encontraram que o aumento da densidade de sítios ácidos gerados pela nióbia fosfatada em diversos materiais, inativa as suas propriedades catalíticas em relação ao ácido nióbico puro. Os autores sugerem que isso acontece porque a força e quantidade de sítios ácidos dos materiais foram insuficientes.

Por outro lado, Regueira e colaboradores (2004) observaram que na transformação do ácido oléico em hidrocarbonetos (350°C, reator de leito fixo e fluxo contínuo) utilizando ácido nióbico e catalisadores à base de nióbio, a nióbia fosfatada teve perda de área especifica após a impregnação. Os autores sugerem que isto é provavelmente à condensação dos íons fosfato ($PO4^{3-}$) na superfície do Nb_2O_5 e/ou devido à ligação destes íons ao nióbio com formação de espécies de fosfato que seriam responsáveis pelo aumento do diâmetro de poro (REGUERA et al., 2004). Resultados muito semelhantes foram obtidos por Bassan e colaboradores (2009) ao estudar a esterificação do ácido láurico (C_{12}) com os álcoois: butílico, isobutílico e isopentílico (10% p/p em relação ao ácido láurico), na presença de catalisadores à base de nióbio para a produção de biodiesel. No entanto, a atividade catalítica do ácido nióbico foi aumentada após a impregnação com ácido fosfórico e foi possível obter rendimentos superiores a 70% nas reações de esterificação do ácido láurico com o álcoois butílico (C4) e isopentílico (C5) a pressão ambiente.

Zhen-Chen e colaboradores (2010) também relataram a inibição da cristalização do óxido de nióbio quando impregnado com ácido fosfórico na reação de desidratação do sorbitol. A nióbia fosfatada amorfa manteve uma área superficial relativamente alta, ainda em temperaturas elevadas de calcinação e um excelente desempenho catalítico com 100% de conversão do sorbitol, com a nióbia fosfatada preparada na razão molar P/Nb =0.8 e calcinada a 400°C.

Em contraste, de Pietre e outros (2010) encontraram resultados menos satisfatórios com a nióbia fosfatada na esterificação de ácido oléico e transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. Rendimentos abaixo de 40% foram obtidos para as reações de esterificação do ácido oléico e 20% na transesterificação do óleo de soja, depois de 5 horas de reação a uma temperatura típica de 70°C. A pouca atividade catalítica observada para a nióbia fosfatada, foi atribuída pelos autores a uma baixa densidade de sítios ácidos.

3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental (DOE, sigla em inglês para *Design of Experiments*) é uma ferramenta utilizada para minimizar o número de experimentos e melhorar os processos, tendo como base a análise estatística (BARROS NETO et al., 2010).

As técnicas de planejamento de experimentos podem ser utilizadas nas etapas de projeto preliminar, projeto do produto e processo de fabricação e na etapa de avaliação e melhoria. Nessas fases, muitas vezes, torna-se necessário analisar a influência de um ou mais fatores. Quando for avaliado apenas o efeito de um fator nas respostas do produto ou do processo de fabricação, recomenda-se utilizar a técnica do planejamento de experimentos completamente aleatórios, descritas por OLIVEIRA (1999).

Por outro lado, quando se torna importante investigar o efeito provocado nas respostas dos experimentos por dois ou mais fatores (ou variáveis controladas), onde eles são alterados de modo a avaliar-se seu impacto sobre uma variável resposta, recomendam-se o uso de técnicas clássicas de planejamento, como por exemplo: técnicas de planejamento fatorial completo, fatorial fracionado ou experimentos com pontos centrais (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Por meio do planejamento, o pesquisador pode determinar as variáveis que exercem maiores influencia no desempenho de um determinado processo, gerando diversas vantagens, entre elas a redução do número de experimentos necessários para uma boa análise estatística e matemática dos resultados (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

3.5.1 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais. Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três. O uso de mais níveis aumentaria sobremaneira o número de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se propõe um planejamento experimental.

Para realizar um estudo deste tipo, devem-se escolher as variáveis a serem estudadas e efetuarem-se experimentos em diferentes valores (níveis) destes fatores. A representação de

um planejamento experimental em dois níveis é denominada 2^k, onde 2 significa o número de níveis e k o número de fatores. Em um estudo que tenha 3 fatores e 2 níveis (2^3), o número total de experimentos é 8. Nestes planejamentos, é comum codificá-los usando os sinais (+) e (–). A atribuição desses sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento.

Os dados experimentais podem ser obtidos e correlacionados através de uma equação matemática, do tipo $\gamma = f(x)$, sendo x uma variável independente (também chamada de fator), onde os níveis são os diferentes valores atribuídos a estas variáveis e γ a variável dependente (também chamada de resposta) corresponde à medida quantitativa da influência que os níveis escolhidos exercem sobre o processo em estudo. Os efeitos são definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (–) para o nível mais alto (+) (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Para o caso de somente uma variável independente envolvida, tem-se a chamada Regressão Linear Simples. Normalmente, a modelagem é iniciada com um modelo linear. Se no caso em estudo este modelo não se adequar, modelos mais complexos devem ser utilizados. Para o caso de mais de uma variável independente envolvida, tem-se a chamada Regressão Linear Múltipla. A regressão é medida a partir de uma equação matemática que é chamada Equação de Regressão (ou Modelo de Regressão). O modelo de regressão linear múltipla pode ser representado pela Equação 3.1:

$$\gamma_i = \beta_o + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \cdots + \beta_n X_n + \varepsilon_i \qquad (3.1)$$

Nesta equação, γ_i é a variável de resposta, o parâmetro β_0 é conhecido como interseção do plano ou coeficiente linear. Os outros parâmetros (β_1, β_2 , β_3 ... β_n) são conhecidos como coeficientes parciais de regressão, porque no caso de duas variáveis independentes, β_1 mede a variação esperada em γ por unidade de variação em x_1 , quando x_2 for constante e β_2 mede a variação esperada em γ por unidade de variação em x_2 , quando x_1 for constante. Em suma, o parâmetro β_j representa a variação esperada na resposta γ por unidade de variação unitária em x_j, quando todas as outras variáveis independentes x_j ($i \neq j$) forem mantidas constantes. O erro só pode ser calculado quando são realizadas réplicas e no caso de alguns planejamentos experimentais estas réplicas são feitas no ponto central. Este erro representa o erro de todo o modelo (ε_i).

Modelos que incluem efeitos de interação podem ser analisados pelos métodos de regressão linear múltipla. Uma interação entre duas variáveis pode ser representada por um termo cruzado no modelo, como na Equação 3.2 a seguir:

$$\gamma_i = \beta_o + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \varepsilon_i \quad (3.2)$$

Para uma análise da adequação deste modelo proposto, identificando se o mesmo representa bem o conjunto de pontos experimentais, alguns itens devem ser considerados: Desvio-padrão dos parâmetros estimados e do modelo; significância estatística dos parâmetros estimados; coeficiente de determinação (R^2) e análise dos resíduos (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

3.5.2 Planejamento Composto Central

Com o objetivo da redução do número de pontos experimentais, foi criada a técnica que utiliza os delineamentos compostos. Eles foram desenvolvidos, inicialmente, por Box e Wilson (1951) para estudo de funções polinomiais de resposta na indústria, sendo o erro experimental pequeno, e as condições do experimento são mais facilmente controláveis (RAMOS, 2005).

Dentre os delineamentos padrões, o planejamento composto central (CCD, sigla em inglês para *Central Composite Design*) é considerado um delineamento adequado, quando se deseja estudar um sistema no qual a curvatura do modelo seja significativa, havendo a necessidade do estudo de termos quadráticos no modelo. Ele possui características interessantes para a busca da região que dê a melhor resposta. Neste caso, corridas axiais e corridas em pontos centrais se juntam aos pontos experimentais padrão do planejamento fatorial (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Em geral, um planejamento composto central para k fatores, devidamente codificados como (x_1,..., x_k), é formado de três partes:

a) Uma parte chamada **fatorial**, contendo um total de n fatores pontos de coordenadas $x_i = -1$ ou $x_i = +1$, para todos os i = 1,..., k;
b) Uma parte axial (ou em estrela), formada por $n_{ax} = 2k$ pontos com todas as coordenadas nulas, exceto uma, que é igual a certo valor α (ou –α);
c) Um total de n_c ensaios realizados no **ponto central**, onde, é claro, $x_1 =... x_k = 0$.

O caso de três fatores é mostrado na Figura 3.25, onde se pode perceber a origem da terminologia empregada para as três partes do planejamento (BARROS NETO et al., 2010).

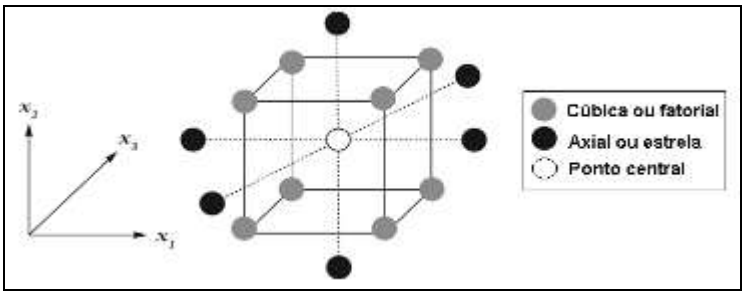

Figura 3.25. Planejamento composto central para três fatores.

Fonte: BARROS NETO et al., 2010.

É possível ainda, elaborar um modelo matemático, que se validado estatisticamente, pode ser usado para obtenção da Superfície de Resposta (RSM, sigla em inglês para *Response Surface Methodology*) e através desta análise determinar as condições seleccionadas, conhecendo-se a significância estatística das respostas (CUSTÓDIO et al, 2000).

Box & Wilson (1951), Box (1954), Cochran & Cox (1957), Henika (1972) e Giovani (1983) afirmam que o Delineamento Composto Central aliado à Superfície de Resposta é o método de análise de resultados que proporciona um número maior de informações. A forma geral do modelo quadrático é representada pela Equação 3.3.

$$\gamma_i = \beta_o + \sum_{j=1}^{k} \beta_j X_j + \sum\sum_{i<j} \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{j=1}^{k} \beta_{jj} X_j^{\,2} + \varepsilon_i \quad (3.3)$$

Em que o γ_i é a variável de resposta; o β_o representa o ponto de interseção, o β_j representa os coeficientes associados aos j fatores X_j (referentes aos efeitos lineares, aos quadráticos e aos de interação dupla); e ε_i (i = 1, 2...) é o erro experimental associado ao planejamento experimental. Nesse tipo de planejamento, existem dois parâmetros que devem ser especificados: o número de pontos centrais n_c e a distância (α) a partir do centro do planejamento até os pontos axiais. Para uma região esférica de interesse, a melhor escolha de α, de um ponto de vista de previsão de variância, é estabelecê-la igual a $(k)^{1/2}$. Todos os pontos do planejamento fatorial e axial ficam sobre uma esfera de raio $(k)^{1/2}$. Além disso, o planejamento tem de incluir pontos centrais a fim de prover variância razoavelmente estável da resposta prevista. Geralmente, recomenda-se usar de três a cinco pontos centrais.

As técnicas de planejamento fatorial comentadas vêm se mostrando eficientes para quantificar o impacto das incertezas dos reservatórios na previsão da produção de biodiesel (MOURA, 2008).

Silva e colaboradores (2005) avaliaram a transesterificação do óleo de mamona com etanol na presença do catalisador hidróxido de sódio, como opção para a produção de biodiesel no Brasil. As variáveis estudadas foram temperatura, concentração de catalisador e razão óleo:álcool. Eles usaram a metodologia do planejamento fatorial e a análise de superfície de resposta para entender o comportamento da transesterificação do óleo de mamona. Entre os três parâmetros estudados, a temperatura não influenciou muito na reação, pois o óleo é solúvel em etanol em temperatura ambiente. A concentração do catalisador e a razão óleo:etanol aumenta a conversão de ésteres, porque eles tem influência positiva na resposta. A maior conversão em ésteres foi obtida a 30ºC, com as condições a seguir: concentração de catalisador acima de 1,3 %, m/m e razão óleo:etanol 1:19, e concentração de catalisador entre 0,8 e 1,2 %, m/m com razão óleo:etanol acima de 1:19.

Mothé e outros (2005) produziram biodiesel metílico a partir de óleo de mamona, variando o tempo de reação, a quantidade de catalisador e a temperatura e a partir de um planejamento experimental estatístico, utilizando o software Statistic™ 5.5, determinaram as variáveis que exercem maior influência sobre o rendimento da reação. Segundo o Gráfico de Pareto a quantidade de NaOH é a variável que mais interfere no rendimento, e isso ocorre de forma inversa (valor negativo do coeficiente), ou seja, quanto maior a quantidade de NaOH, menor é o rendimento. Os Gráficos de Superfície de Resposta, que permitem uma visualização tridimensional do efeito de duas variáveis sobre o rendimento, ilustraram que os valores de rendimento são maiores quando se usa menor quantidade de catalisador, maior tempo e maior temperatura de reação.

Os estudos por Moura e outros (2006) para a obtenção das melhores condições operacionais para a produção de biodiesel etílico de óleo de peixe, foram realizados aplicando um modelo fatorial completo (2^3), com dois níveis (+1 e –1), seis pontos axiais (–α e +α) e três pontos centrais, onde as variáveis independentes foram: teor de catalisador, quantidade de etanol e temperatura. Através da análise de variância (ANOVA) o modelo mostrou-se preditivo e significativo em nível de confiança de 95 %, sem falta de ajuste dentro da faixa avaliada. O coeficiente de determinação R^2 em função da variável dependente teor de ésteres, foi de 0,78. Ou seja, 78 % das variações no rendimento em ésteres são explicadas pelo modelo ajustado. A partir das Superfícies de Respostas verificou-se que a variável concentração de hidróxido de sódio (NaOH) e a temperatura (°C), dentro da faixa avaliada, não influenciaram

a conversão de triacilgliceróis em ésteres. Entretanto, a concentração de etanol apresentou efeito positivo, com melhores resultados quando utilizada entre 35,5 e 44 % (v/m), em relação ao óleo.

Pighinelli e colaboradores (2006) realizaram o processo de produção de biodiesel de girassol para encontrar as condições ótimas de operação, através da Metodologia de Superfície de Resposta (RMS) juntamente com o planejamento fatorial. Os autores concluíram que essa metodologia é uma ferramenta adequada para a otimização do processo de produção de biodiesel de girassol. Para melhores rendimentos, a razão molar deve estar entre 17 e 22 e o catalisador deverá estar entre 0,8 e 0,4 % (m/m).

Lima (2007) no processo de hidroesterificação para a produção de biodiesel de soja e de mamona realizou o planejamento fatorial 2^3, com 3 pontos centrais, utilizando o programa Statistic™ 6.0. Os modelos empíricos gerados a partir da análise estatística, traçados para cada processo, se apresentaram bastante satisfatórios, podendo assim constatar que a temperatura (variável de maior efeito estatístico), a concentração do catalisador e a razão molar apresentaram influências positivas significativas em ambos os processos (hidrolise e esterificação). Adicionado a estes estão os modelos globais, os quais favorecerem a confirmação da avaliação dos efeitos de cada variável no processo, contribuindo para o melhor entendimento dos mesmos. O tempo e a concentração de catalisador foram as variáveis de maior influência no processo global. Os coeficientes de determinação (R^2), se mantiveram em torno de 99%. Tanto no processo de hidrolise quanto no processo de esterificação o efeito de interação foi significativo. Por tanto, os efeitos principais foram interpretados conjuntamente. Na reação de hidrólise observou-se que: elevando a temperatura aumenta-se a conversão da reação, porém esse efeito é muito mais pronunciado na presença de catalisador; na ausência de catalisador a conversão da reação é diminuída, sendo este efeito mais claro na menor razão molar. Na presença de catalisador não há diferença quando diminuída a razão molar. As maiores conversões, para a hidrólise dos óleos de mamona (83,07%) e de soja (85,08%), foram obtidas na presença de catalisador (20%), na maior temperatura (300°C) e na maior razão molar água:óleo (20:1). Já na reação de esterificação observou-se que: elevando a temperatura aumenta-se a conversão final da reação, porém esse efeito é muito mais pronunciado na presença de catalisador e na maior razão molar. Na ausência de catalisador a conversão da reação é diminuída, sendo este efeito mais claro na maior razão molar. As maiores conversões de esterificação mamona (87,24%) e para o ácido graxo de soja (92,24%), foram obtidas na presença de catalisador (20%), na maior temperatura (200°C) e na maior razão molar metanol:ácido graxo (3:1).

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 MATERIA PRIMA

O óleo bruto da polpa de macaúba fornecido pela Associação de Pequenos Trabalhadores Rurais de Riacho D'antas e adjacências foi colhido na região que se estende desde o município de Montes Claros até os municípios de Mirabela, Brasília de Minas e Coração de Jesus, Estado de Minas Gerais[2] (Figura 4.1).

Figura 4.1. Mapa da região produtora do óleo de macaúba usado neste trabalho.

Fonte: Google, Maplink.

O óleo adquirido foi mantido estocado em embalagem plástica por um período de 01 mês e em temperatura de 27ºC até o inicio dos experimentos.

Segundo as informações dadas pelo fornecedor, para obtenção do óleo foi feita a prensagem a frio da polpa de macaúba seca juntamente com a casca dos frutos, obtendo-se como produtos o óleo e a torta. A prensagem a frio (temperatura inferior a 60ºC) é um processo lento. Porém, o resultado final é um produto que mantém algumas das características naturais da matéria-prima (Figura 4.2).

[2] http://www.centraldocerrado.org.br/comunidades/riachodantas/

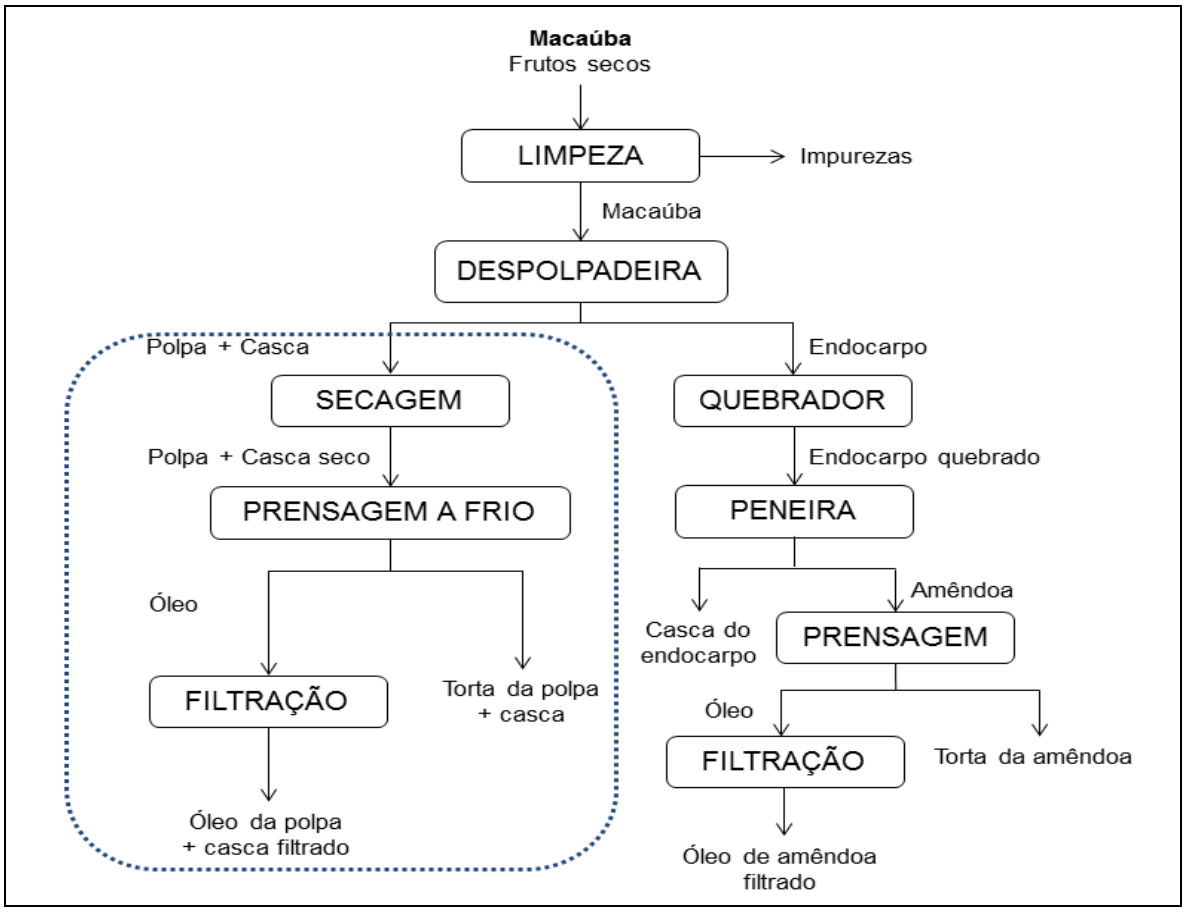

Figura 4.2. Fluxograma simplificado do processo industrial para produção de óleo da polpa de macaúba via prensagem a frio (continuo).

Fonte: Adaptado de OCANHA; FERRARI, 2011.

4.1.1 Caracterização físico-química

As determinações das características físico-químicas de um óleo vegetal para a produção de biodiesel representam importantes considerações para a escolha dos métodos catalíticos a serem utilizados nos processos reacionais. Dentre as características físico-químicas destacam-se o *índice de acidez* e o *teor de água*.

O óleo bruto da polpa de macaúba foi caracterizado através das seguintes análises físico-químicas:

- **Índice de Acidez (mg KOH g^{-1})**

Definido como o numero de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de 1 grama da amostra (MORETTO e FETT, 1998). A acidez de um óleo ou gordura, assim como os estados de rancificação representa uma característica

bastante variável que dependem do estado ou condição do lipídeo. Estes podem ser provocados pela presença de teores de agua, enzimas ou outras substâncias catalisadoras envolvidas no processo de degradação. O índice de acidez foi determinado seguindo norma da AOCS (American Oil Chemists' Society) Cd 3d-63.

- **Ácidos graxos livres (%)**

Determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados. Na realidade, a expressão do resultado indica uma idéia geral de acidez e não uma determinação específica de ácido oléico. O que esse método acusa é a formação em andamento de grupos carboxila (–COOH) (MORETTO e FETT, 1998). Os ácidos graxos livres foram determinados seguindo a norma da AOCS Ca 5a-40.

- **Teor de água (ppm)**

O teor de água foi obtido por titulação conforme método Karl Fischer (Schott, modelo Tritoline KF), com a finalidade de verificar a condição do óleo para as reações de obtenção do biodiesel. Este método é aplicável a concentração de água acima de 2 mg/kg, em líquidos que tenham viscosidade inferior a 100 mm^2/s a 40ºC. Esta analise foi determinada segundo o método oficial ASTM D-6304.

- **Índice de saponificação (mg KOH g^{-1})**

É definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra, é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes. Considera-se importante para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, em mistura com outros óleos e gorduras (MORETTO e FETT, 1998). O índice da saponificação foi determinado seguindo a norma da AOCS Cd 3-25.

- **Índice de iodo (g de I_2 100 g^{-1})**

É a medida do grau de insaturação (duplas ligações) de um óleo o gordura e é expresso em termos do número de gramas de iodo absorvido por grama da amostra. A fixação do iodo ou de outros halogênios se dá nas ligações etilênicas dos ácidos graxos. O índice de iodo foi determinado seguindo a norma da AOCS Cd 1 –25, utilizando o reagente de Wijs.

- **Índice de peróxido (meq Kg^{-1})**

Este método determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1 Kg (1000 g) de amostra de óleo ou gordura, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos orgânicos formados no inicio de possíveis processos de rancificação, ou outros produtos similares resultantes da oxidação (compostos de degradação). O índice de peróxido foi determinado seguindo a norma da ISO 3960.

- **Medida da estabilidade à oxidação (h)**

Expressa a estabilidade à oxidação dos ácidos graxos em termos de período (ou tempo) de indução na formação de ácidos orgânicos voláteis resultantes de condições de oxidação aceleradas. Neste método, a determinação da estabilidade oxidativa é baseada no aumento da condutividade elétrica. Utiliza-se o equipamento Rancimat seguindo a norma EN14112.

- **Viscosidade Cinemática a 40ºC (mm^2 s^{-1})**

O método consiste em medir o tempo de um volume de líquido fluindo, sob gravidade, através do viscosímetro Cannon-Fenske em banho termostático a 40°C. Viscosidade absoluta é a resistência que todo fluido real oferece ao movimento relativo de qualquer de suas partes e viscosidade cinemática é a razão entre sua viscosidade absoluta e sua massa específica, ambas estando à mesma temperatura. A viscosidade cinemática foi determinada seguindo a norma ASTM D-445.

- **Densidade relativa à 25ºC (Kg m^{-3})**

Densidade é a massa por unidade de volume a uma temperatura especificada. Densidade relativa ou massa especifica é a razão da massa da amostra em relação à da água por unidade de volume a uma temperatura estabelecida (nesse caso 25°C). Este método cobre a determinação da densidade ou densidade relativa de destilados de petróleo e óleos viscosos que podem ser manuseados normalmente como líquidos à temperatura de teste entre 15°C e 35°C. Ele consiste em introduzir um pequeno volume (aproximadamente 0.7 mL) de amostra líquida dentro de um tubo de amostra oscilante e a mudança na frequência de oscilação causada pela mudança na massa do tubo é usada em conjunto com o dado de calibração para determinar a densidade da amostra. A densidade relativa foi determinada seguindo a norma ASTM D-1298.

- **Ponto de fusão (°C)**

Os óleos e gorduras, de origem vegetal e animal, são misturas de glicerídeos e de outras substâncias e consistem de inúmeros componentes. Estas substâncias não exibem um ponto de fusão definido e nem preciso. Portanto, o termo "ponto de fusão" não implica as mesmas características das substâncias puras de natureza definitivamente cristalina. O ponto de fusão deve ser definido por condições específicas do método pelo qual é determinado e, neste caso, é a temperatura na qual a amostra torna-se perfeitamente clara e líquida. O ponto de fusão foi determinado pelo método do tubo capilar seguindo a norma da AOCS Cc 1 –25.

- **Determinação de cinzas (%)**

Este método determina o resíduo (inorgânico) remanescente depois de incineração da matéria orgânica sob condições específicas de teste. Aplicável para gorduras animais e óleos vegetais e marinhos. Fundamenta-se na perda de peso que ocorre quando o produto é incinerado a 550°C, com destruição da matéria orgânica sem apreciável decomposição dos constituintes do resíduo mineral ou perda por volatilização. A determinação foi feita seguindo a norma da AOCS Ca 11 –55.

4.1.2 Determinação do perfil dos ácidos graxos (%) por cromatografia gasosa

A técnica mais utilizada para análise do perfil em ácidos graxos dos lipídeos é a cromatografia gasosa (CG). Os ácidos graxos são encontrados nos alimentos como triacilgliceróis e em menor quantidade como ácidos graxos livres, sendo necessário convertê-los em substâncias com maior volatilidade a fim de reduzir a adsorção de solutos no suporte e superfície da coluna e melhorar a separação dos compostos. Ésteres metílicos são os derivados preferenciais utilizados nas análises por cromatografia gasosa. O método selecionado para preparação dos ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de macaúba foi o método proposto por Hartman e Lago (1973). O método consiste de uma etapa de hidrólise (saponificação) com KOH (0,5 mol/L) em metanol seguido por esterificação com o reagente preparado pela mistura de cloreto de amônio-ácido sulfúrico-metanol. O uso de cloreto de amônio segundo os autores aumenta a eficiência do reagente e reduz efeitos drásticos, pois há um equilíbrio entre o ácido sulfúrico (ou metil hidrogênio sulfato) e o ácido clorídrico formado. Nessa metodologia aplicou-se o seguinte procedimento: Foram pesados em torno de 500 mg de óleo, adicionou-se 5,00 mL de solução de KOH 0,50 mol/L em metanol e a mistura foi levada para aquecimento em refluxo por 5 minutos. Após foram adicionados 15,0

mL do reagente de esterificação (preparado a partir da mistura de 2,00 g de cloreto de amônio, 60,0 mL de metanol e 3,00 mL de ácido sulfúrico concentrado, aquecida por aproximadamente 15 minutos), a mistura foi aquecida em refluxo por mais 3 minutos e, em seguida, foi transferida para um funil de separação juntamente com 25,0 mL de éter de petróleo e 50,0 mL de água deionizada. Após agitação e separação das fases, descartou-se a fase aquosa. Adicionou-se 25,0 mL de água deionizada à fase orgânica, agitou-se e após a separação das fases, a aquosa foi descartada e o procedimento repetido. A fase orgânica foi coletada, o solvente evaporado em evaporador rotativo e o resíduo foi removido sob fluxo de nitrogênio. Os ésteres metílicos foram solubilizados em n-heptano para posterior injeção no cromatógrafo a gás (MILINSK, 2007).

A análise dos ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de macaúba, foi realizada no cromatógrafo a gás, marca Shimadzu, modelo GC-2010, com detector de ionização em chama (DIC), injetor do tipo split/splitless (injeção com ou sem divisão de fluxo) e uma coluna capilar DB-23 (composição polar: 50% cianopropil-metilpolisiloxano), com 30m de comprimento, diâmetro interno de 0.25mm e espessura do filme de 0.25µm, marca Agilent. As injeções foram realizadas em duplicata. Os parâmetros operacionais estão dispostos no Apêndice 1.

A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada por comparação do tempo de retenção dos constituintes da amostra com uma mistura constituída de 37 padrões externos de ésteres metílicos de ácidos graxos da Sigma ($C_{4:0}$-$C_{24:0}$). A composição foi determinada através do percentual das áreas relativas de cada pico característico de éster metílico de ácido graxo (EMAG) com a área total de picos do cromatograma (método de normalização). Os tempos de retenção dos analitos e as porcentagens de área dos picos correspondentes foram obtidos por o software GCsolution versão 2.2 (Shimadzu).

4.1.3 Identificação dos ésteres metílicos por espectrometria de massas

Embora a técnica de identificação de ácidos graxos, baseada em tempos de retenção, pode proporcionar confiabilidade na identificação utilizando padrões de referencia (mistura de ésteres metílicos), ela não é sempre conclusiva, isto é, utilizando estes parâmetros os componentes são tentativamente ou provisoriamente identificados. Isso ocorre porque dois componentes poderão ter o mesmo tempo de retenção em determinadas condições de analises.

Deste modo, o método analítico utilizado cromatógrafo á gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS), é uma forma de identificação positiva de picos de ácidos

graxos, aliado ao uso de padrões externos. A identificação dos perfis dos ácidos graxos foi realizada no cromatógrafo Shimadzu, modelo GCMS –QP2010, com ionização por impacto de elétrons a 70 eV, equipado com uma coluna capilar DB-23 (30m de comprimento x 0.25mm de diâmetro interno x 0.25µm de espessura de filme), marca Agilent. Os parâmetros operacionais estão dispostos no Apêndice 2.

4.1.4 Cálculo da massa molar média do óleo de macaúba

O porcentual de ácidos graxos obtidos por cromatografia gasosa foi utilizado para estimar a massa molar média (g/mol) dos ácidos graxos do óleo de macaúba (Apêndice 4). Deste modo, a massa molar média foi utilizada para o cálculo estequiométrico da razão molar água:óleo incluído no planejamento experimental para a reação de hidrólise.

4.1.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). O espectro de absorção na região do infravermelho foi obtido em espectrômetro, modelo 1720X FTIR Perkin-Elmer, na faixa de frequência de 400 a 4000 cm^{-1}, em disco de KBr, no Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ.

4.1.6. Ressonância magnética nuclear protônica (RMN -^{1}H)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear está baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência. Quando os núcleos magnéticos como ^{1}H são colocados em um forte campo magnético, seus spins se orientam a favor ou contra este. A partir da irradiação com ondas de radiofrequência, a energia é absorvida e os núcleos são promovidos de um estado de energia mais baixo para um mais alto. Essa absorção de energia de radiofrequência é detectada, amplificada e apresentada como um espectro de ressonância magnética nuclear (SILVERSTEIN e WEBTER, 2000; SKOOG et al. 2002). O espectro de RMN ^{1}H foi realizado no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do Instituto de Química da UFRJ utilizando o espectrômetro Brucker 200, com um

campo magnético de 4,7 Teslas e frequências de operação de 200 MHz para o ^{1}H. A amostra foi preparada em clorofórmio deuterado.

4.2 REAGENTES

Os reagentes usados foram todos de grau analítico. Quando necessário os reagentes foram secos utilizando sulfato de sódio anidro para remoção de traços de água. Os padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e de triacilgliceróis (TGA) usados foram da marca Sigma (USA).

4.3 CATALISADORES

O catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) utilizado nesse trabalho foi preparado pela metodologia de impregnação úmida e a zeólita H-USY (CBV760) comercial (Razão molar Si/Al=60), foi adquirida da Zeolyst International.

4.3.1 Preparo dos catalisadores

A nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) foi preparada a partir da impregnação do ácido nióbico (HY-340) cedido pela CBMM, com uma solução aquosa 1M de ácido fosfórico (85 % Vetec). A impregnação do ácido nióbico se deu como descrito por Dos Santos (1999). Preparou-se uma suspensão na qual se adicionou 15 mL de solução aquosa 1M de ácido fosfórico (H_3PO_4) para cada grama de ácido nióbico (oxido de nióbio na forma $Nb_2O_5.nH_2O$). Essa suspensão permaneceu sob agitação por 48 h, em seguida foi centrifugada e seca numa estufa a 100 ºC por aproximadamente 12 h. Logo após foi calcinado por 3 h a uma temperatura de 300 °C, utilizando uma rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

A zeólita H-USY (CBV760) na forma H^+ foi apenas calcinada a uma temperatura de 450 °C por 5 h utilizando uma rampa de aquecimento de 5 °C min^{-1}.

4.3.2 Caracterização dos catalisadores

No intuito de relacionar o desempenho catalítico com as propriedades dos catalisadores, algumas técnicas de caracterização foram aplicadas. As análises de composição química e textural foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Verdes (GreenTec), as de

termogravimetria foram feitas no Laboratório de Termoanálise e Reologia e as de cristalinidade foram realizadas no Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio, todos os laboratórios pertencentes a Escola de Química da UFRJ.

As análises de dessorção a temperatura programada de amônia foram realizadas no Núcleo de Catálise (NUCAT) da COPPE/UFRJ e as análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no CENPES-Petrobras.

4.3.2.1 Composição Química

Para determinação da composição química dos catalisadores foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X (FRX). Foi utilizado um espectrômetro da marca BRUKER modelo S4 Explorer, dotado de tubo gerador de raios X de ródio (Rh). Para realização das análises, as amostras calcinadas foram prensadas em forma de pastilha.

4.3.2.2 Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica usada para se estudar o caminho detalhado das alterações que o aquecimento pode provocar nas substâncias, objetivando estabelecer a faixa de temperatura, nas quais o material adquire composição química definida ou temperatura, em que se inicia algum processo de decomposição, sinterização, mudança de fase, etc. Assim as curvas de variação de massa em função da temperatura, obtidas a partir de uma termobalança, permitem chegar a algumas conclusões sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do composto formado após aquecimento (BROWN, 1988). As análises de termogravimetria dos catalisadores foram efetuadas sob fluxo de argônio com 20 % de oxigênio, e a faixa de temperatura estudada foi da temperatura ambiente (26 °C) até 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

4.3.2.3 Analise de cristalinidade

As análises de cristalinidade dos compostos foram realizadas pela técnica de difração de raios-X, utilizando um difratômetro de raios-X, marca Rigaku modelo Miniflex II, com radiação CuK (30 kV e 15 mA). As condições estabelecidas foram: varredura com passo angular de 0.05° e intervalos $5° < 2\theta < 90°$, utilizando um tempo de contagem de 1 segundo

por passo. A identificação das fases foi realizada com base nos dados do *Powder Diffraction File* (PDF-2, 2008) do ICDD (International Centre for Diffraction Data).

4.3.2.4 Análise textural

De forma a obter as propriedades texturais dos catalisadores (área superficial, volume de poros, etc.), foram realizadas medidas de fisissorção de N_2, com a área específica sendo obtida pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller). A área específica, ou seja, a área de superfície total do sólido por unidade de massa é o parâmetro crucial a ser determinado, pois é na superfície que toda reação catalítica se processa (SILVA et al., 2006; BARRICHELLO et al., 1995). As analises foram realizadas num equipamento Tristar 3000, marca Micromeritics.

As amostras após a pesagem numa célula de vidro (aproximadamente 0.2 g) eram submetidas a um tratamento térmico: 300 °C, por 3 horas para o ácido nióbico e a nióbia fosfatada e 450 °C, por 5 horas para a zeólita H-USY. E sob vácuo de $5x10^{-3}$ torr para secagem e remoção de impurezas adsorvidas na superfície do material. A seguir, as amostras eram novamente pesadas e iniciava-se a análise numa temperatura de -196 °C, obtendo-se assim as isotermas de adsorção e dessorção de N_2, em diferentes pressões parciais de N_2.

4.3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Uma imagem de MEV consiste em uma análise da topografia da superfície da amostra. Esta é obtida por reflexão de feixe de elétrons pela superfície da amostra e, para isso, é necessário que essa superfície seja condutora. As amostras de materiais não condutores necessitam de recobrimento com uma fina camada de um metal condutor e pouco suscetível à oxidação, geralmente, utiliza-se o ouro (MANNHEIMER, 2002; MALISKA 2006).

O uso de microscópicos eletrônicos modernos, com poder de resolução da ordem de nanômetros permite, por exemplo: determinar um diâmetro médio, no caso de partículas esféricas; medir o tamanho de determinadas partículas; visualizar partículas metálicas nos suportes; etc. No caso específico da caracterização de catalisadores, para se estimar o tamanho das partículas, é necessário que sejam preparadas várias amostras do mesmo catalisador, e obter um número suficiente de fotos que representem a distribuição das partículas na amostra. As ampliações devem permitir um aumento final entre 5 e 105 vezes, mas só devem ser computadas as partículas que estejam na distância focal correta e isentas de astigmatismo (MANNHEIMER, 2002; MALISKA 2006).

As amostras foram desagregadas em gral e pistilo de ágata. Os pós foram submetidos à análise por microscopia eletrônica de varredura em um MEV de bancada Hitachi TM3000 equipado com sistema de microanálise de espectrometria de energia dispersiva (EDS) de raios-X, SwiftED3000, da Oxford Instruments. A voltagem utilizada foi de 15 keV. Isto possibilita verificar a morfologia dos catalisadores, além da determinação qualitativa da composição química da amostra.

4.3.2.6 Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de amônia (NH_3)

A análise de dessorção a temperatura programada teve por finalidade avaliar a interação e a força de adsorção entre a molécula sonda apropriada e a superfície do catalisador. No caso específico de catalisadores sólidos ácidos, esta técnica é frequentemente usada para caracterização de sua acidez, estudando-se a dessorção de bases previamente adsorvidas sobre os sítios ácidos do catalisador.

A unidade para a realização da análise de TPD consistiu, basicamente, de um microreator de vidro aquecido por um forno cuja temperatura foi controlada por um programador de temperatura. Os gases efluentes do reator foram analisados por um espectrômetro de massas quadrupolar QMS-200 (Balzers, PRISMA), acoplado a um computador para aquisição de dados.

A escolha da amônia para se estudar a acidez dos catalisadores deve-se ao fato dela apresentar forte basicidade, ser uma molécula pequena, reagir tanto com os sítios de Brönsted quanto de Lewis e dessorver sem sofrer decomposição. A molécula de amônia se fragmenta nos sinais m/z = 17, 16 e 15, como os sinais 17 e 16 coincidem com as massas de fragmentação da molécula de H_2O (m/z = 18, 17 e 16), a quantificação da NH_3 dessorvida foi realizada pelo sinal m/z = 15.

As amostras (aproximadamente 100 mg) foram primeiramente pré-tratadas sob fluxo de He (com fluxo de 50 $mL.min^{-1}$), aquecendo-se até 400ºC a uma taxa de aquecimento de 10ºC/min, para o nióbia fosfatada, e 450ºC a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, para a zeólita H-USY, permanecendo por 30 min. A seguir, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente usando He puro. Posteriormente, a adsorção de amônia foi conduzida em temperatura de 150ºC utilizando uma mistura de 20,3 % NH_3/He (com fluxo de 60 mL min^{-1}), por 30 minutos. Em seguida, foi feita uma purga com He puro a 150 ºC durante 1 h, a fim de eliminar a amônia fississorvida e, então, iniciou-se a dessorção da amônia quimissorvida através do aquecimento das amostras até 400 ºC com taxa de aquecimento de

10 ºC min^{-1} para a nióbia fosfatada (ZHANG et al., 2012) e até 450 ºC com taxa de aquecimento de 5 ºC min^{-1} para a zeólita H-USY (RITER et al., 2008). A quantificação da amônia dessorvida dos catalisadores foi realizada através da integração da área sob a curva intensidade versus tempo. Devido ao formato apresentado pelas curvas de dessorção de NH_3 foi necessário decompor os picos aplicando a forma Gaussiana.

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A escolha da melhor estratégia do planejamento experimental dependeu principalmente do numero de variáveis independentes (Apêndice 3).

4.4.1 Matriz do planejamento

Os valores das variáveis independentes selecionadas para o processo de hidrólise segue na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Níveis para o planejamento composto central-Processo de Hidrólise.

Variáveis	Nível (-1.68)	Nível (–1)	PC (0)	Nível (+1)	Nível (+1.68)
RM	4	6	9	12	14
T(ºC)	152	182	226	270	300
C(%)	0	5	12	19	24

Em relação à razão molar água:óleo, o menor nível (4:1) foi escolhido por estar próximo à razão estequiométrica (1 mol de triacilglicerídeo : 3 moles de água) e o maior nível (14:1) por representar um excesso de água, uma vez que não existem ainda estudos que delimitem bem estas quantidades. A temperatura mínima de 152°C foi empregada por ter sido a menor temperatura na qual se observou formação de ácido graxo e a maior temperatura, foi limitada em 300°C para a não ocorrência de aumento de pressão, comum em processos de hidrólise como sugerido por Lima (2007).

Já no processo de esterificação, o menor nível da razão molar metanol:ácido graxo (2:1) foi escolhido por estar próximo à razão molar estequiométrica (1 mol de metanol:1 mol de ácido graxo) e o maior nível (3:1) por estar representando um excesso de metanol, uma vez que a reação de esterificação é reversível, ou seja, qualquer alteração na concentração de reagentes e/ou produtos fará que o sistema se modifique para entrar em equilíbrio. Como se

deseja obter uma maior conversão para um maior rendimento em ésteres metílicos, o aumento da concentração do álcool na reação, faz que o equilíbrio se desloque para a formação de produtos tornando a razão molar álcool:ácido graxo uma das variáveis mais importantes da reação (GONÇALVES et al., 2007; apud LIMA, 2007). Os valores das variáveis independentes selecionadas para o processo de esterificação segue na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Níveis para o planejamento fatorial 2^3-Processo de Esterificação.

Variáveis	Nível (–1)	PC (0)	Nível (+1)
RM	2	2.5	3
T(ºC)	150	175	200
C(%)	5	12	19

Por outro lado, a temperatura variou de 150°C a 200°C, pois esse processo de esterificação ácida requer elevadas temperaturas para que possa ocorrer (LIMA, 2007).
Para o caso em que foi preciso usar o planejamento composto central os valores das variáveis independentes selecionadas são descritos na Tabela 4.3. Como pode ser observado no planejamento composto central, a variável teor de catalisador (%C) foi realizada com nível axial inferior igual a zero. Este nível foi utilizado com o intuito de avaliar o desempenho da reação na ausência de catalisador, que seria o controle, como sugerido por Lima (2007).

Tabela 4.3. Níveis para o planejamento composto central-Processo de Esterificação.

Variáveis	Nível (-1.68)	Nível (–1)	PC (0)	Nível (+1)	Nível (+1.68)
RM	1.7	2	2.5	3	3.3
T(ºC)	133	150	175	200	217
C(%)	0	5	12	19	24

4.5 EXPERIMENTOS DE HIDROESTERIFICAÇÃO

Todas as reações de hidroesterificação foram realizadas no Laboratório GreenTec da Escola de Química/UFRJ, em reator batelada, do tipo autoclave marca Parr® Instruments Inc., modelo 4836, em aço inoxidável, de volume útil de 450 mL e pressão máxima de trabalho de 3.000 psi. Esse reator possui tubo para a retirada de amostras, bem como sistema de agitação e manta externa para aquecimento (Figura 4.3).

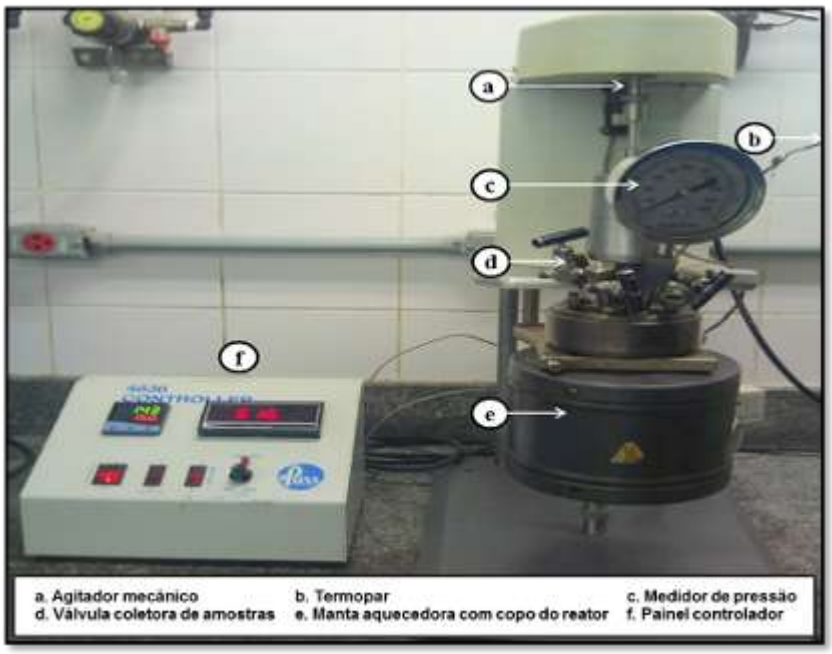

Figura 4.3. Reator autoclave

Os catalisadores heterogêneos utilizados durante etapa prévia à reação de hidrólise e esterificação foram mantidos em condições ambientes, em recipiente lacrado dentro de um dessecador. Antes do uso, os mesmos foram postos em estufa por cerca de 3 horas a uma temperatura de 120°C, para que a umidade presente fosse removida.

4.5.1 Reação de Hidrólise-Obtenção dos ácidos graxos

Para a reação de hidrólise, água destilada foi adicionada ao óleo de macaúba (previamente aquecido em estufa a 50°C) em razão molar e teor de catalisador referente à massa de óleo de macaúba obedecendo-se as condições reacionais para cada ensaio contido no planejamento experimental composto central (Tabela 4.1). A massa do óleo de macaúba e a agitação usada em cada experimento foram mantidas constante em 50 g. A agitação usada foi de 700 rpm, como sugerido por Lima (2007). As misturas foram colocadas no reator Parr de aço inox, com controle de temperatura por 60 minutos, contando-se o tempo reacional quando a temperatura de reação era atingida (a estabilização da temperatura durou em média 80 minutos). Ao término da reação, as amostras foram filtradas sob a utilização de vácuo. O filtrado foi transferido para um funil de separação e lavado duas vezes com 80 mL de água destilada morna. Logo após, foi promovida uma forte agitação para maior interação das fases. Depois da agitação, a mistura foi mantida em repouso por 1h para a completa separação dos

ácidos graxos (fase apolar) da fase aquosa (rica em glicerol). As amostras foram lentamente aquecidas por cerca de 3 horas a uma temperatura de 110 °C em uma chapa aquecedora, de forma a eliminar por meio de evaporação qualquer resquício de água. A acidez das amostras obtidas ao final do processo foi determinada por titulação ácido-base.

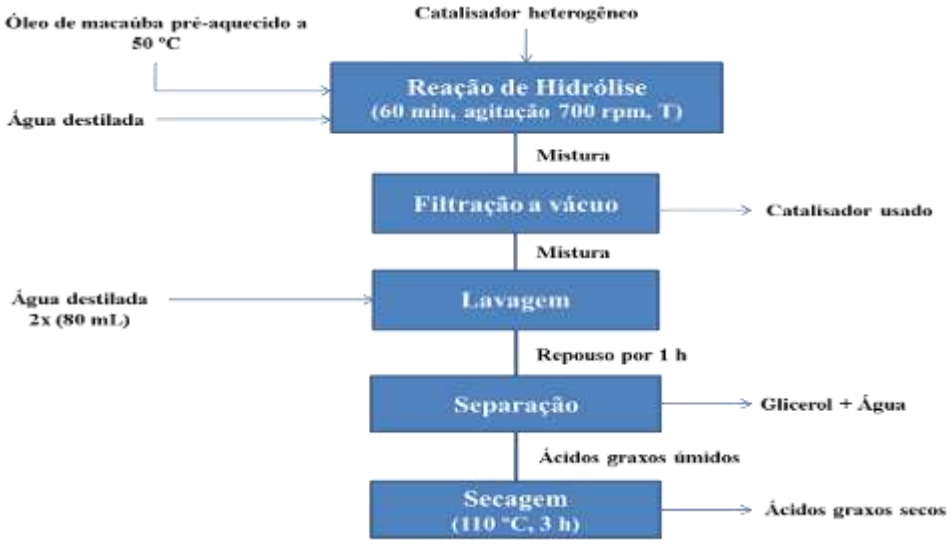

Figura 4.4. Esquema representativo do processo utilizado para a obtenção dos ácidos graxos.

A Figura 4.5 e Figura 4.6 apresentam de forma visual as etapas do processo experimental de obtenção dos ácidos graxos do óleo de macaúba, utilizando-se a zeólita H-USY (Catalisador 1) e a nióbia fosfatada (Catalisador 2), respectivamente.

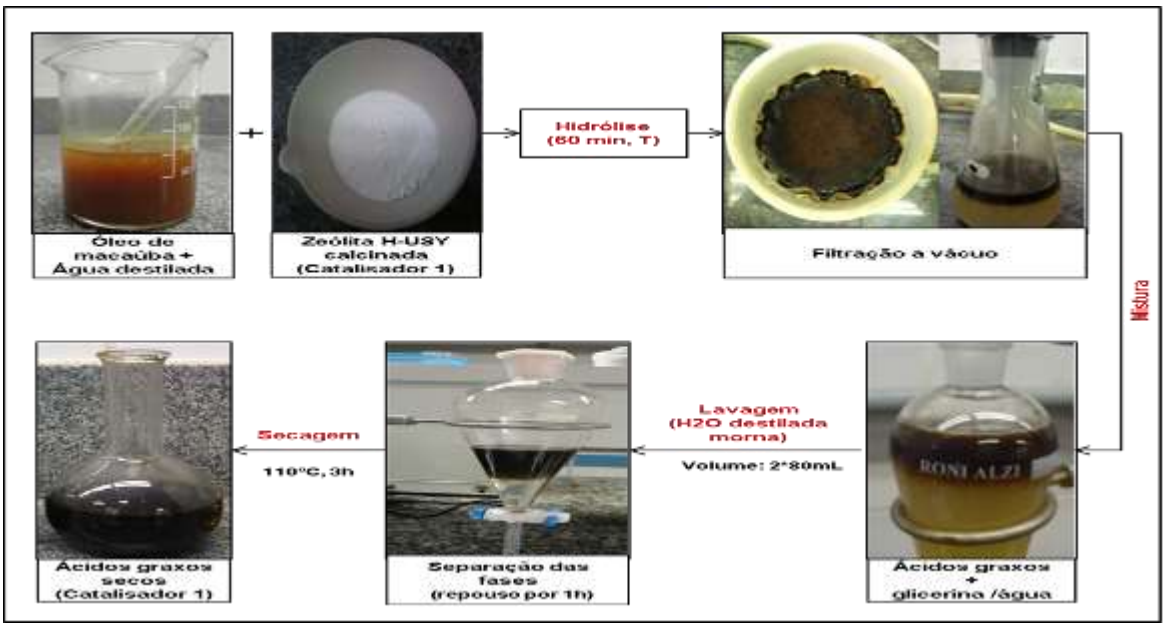

Figura 4.5. Etapas de obtenção dos ácidos graxos com a utilização da zeólita H-USY (CBV760).

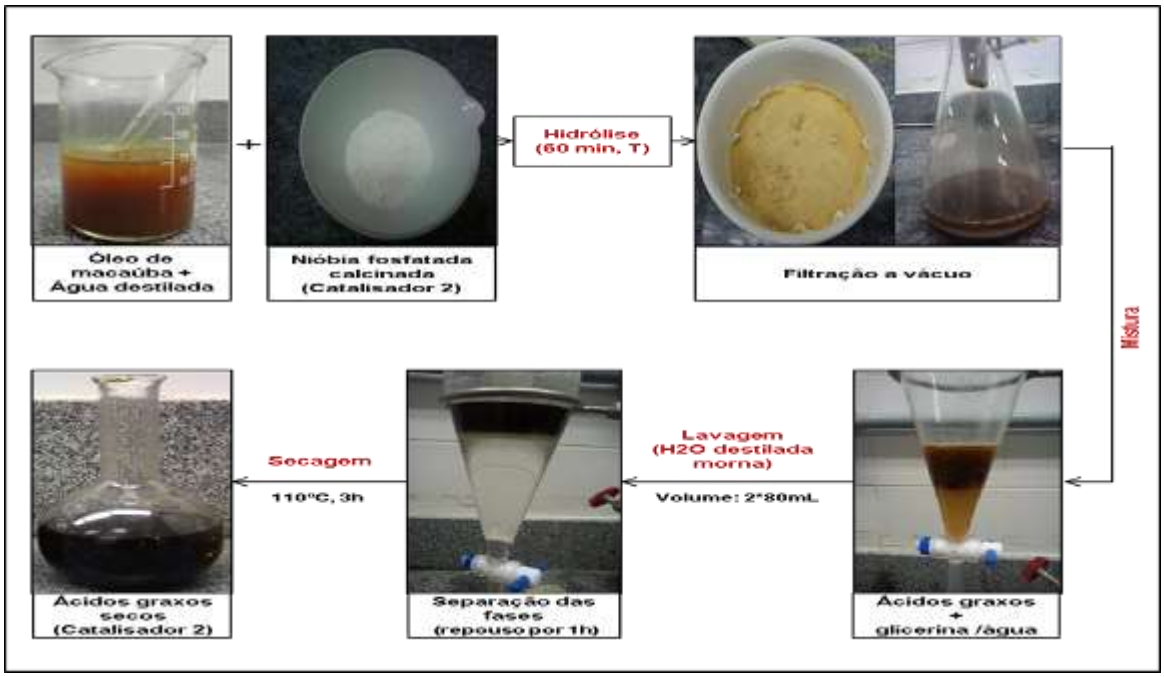

Figura 4.6. Etapas de obtenção dos ácidos graxos com a utilização da nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5).

4.5.1.1 Determinação do índice de acidez

O índice de acidez foi determinado seguindo a norma AOCS Cd 3d-63 por titulação-ácido base. Para a titulação fez-se necessário a padronização da solução de NaOH a 0.1N, empregando o biftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$). O índice de acidez das amostras de graxos produzidos foi determinado em triplicata. À medida que a reação de hidrólise prosseguiu, ácidos graxos foram liberados, gerando amostras de maior índice de acidez.

4.5.1.2 Cinética da reação de hidrólise

A cinética da reação, através de curvas de conversão (%) versus tempo (min), foi avaliada na melhor condição de conversão obtida através do planejamento experimental para ambos os catalisadores. Alíquotas foram retiradas do reator Parr nos tempos de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Logo após foram filtradas a vácuo, lavadas, secas em estufa a 110°C (Figura 4.7) e analisadas através de titulação ácido-base.

Ainda para a melhor conversão não catalítica e com aplicação dos catalisadores estudados foi realizada uma análise pela cromatografia gasosa (detalhado mais tarde no item 4.5.1.5) com o intuito de prever, de maneira qualitativa e quantitativa, o quanto de

triglicerídeo foi transformado em ácido graxo e assim, observar o desempenho dos catalisadores para gerar ácidos graxos nas condições reacionais avaliadas.

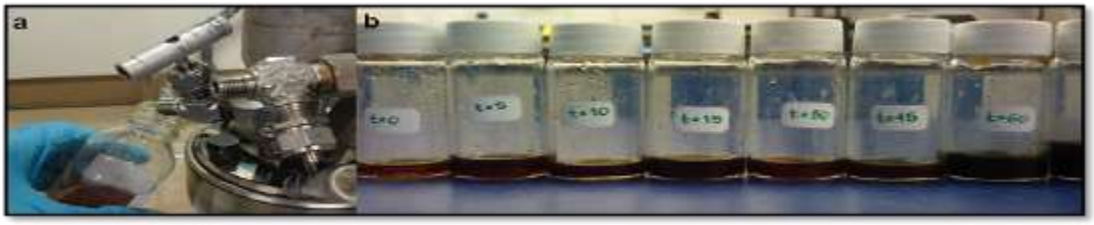

Figura 4.7. (a) Alíquota tomada durante uma reação de hidrólise e (b) Alíquotas filtradas, lavadas e secas em estufa a 110°C.

4.5.1.3 Produção de ácidos graxos para posterior síntese de biodiesel

Devido a pouca quantidade de amostra de ácidos graxos obtida do planejamento experimental foi produzido cerca de 500g de amostra de ácidos graxos, na melhor condição reacional observada através do planejamento experimental, realizando a mesma metodologia descrita no item 4.5.1, para ambos os catalisadores. Cabe ressaltar, que em virtude da capacidade do reator as hidrólises foram feitas em sistema de bateladas. Assim, os ácidos graxos produzidos foram coletados, homogeneizados, purificados e caracterizados, para serem usados posteriormente nas reações de esterificação.

Figura 4.8. Amostras dos ácidos graxos produzidos, através da hidrólise sobre os catalisadores heterogêneos, coletados e homogeneizados antes da purificação.

4.5.1.4 Purificação dos ácidos graxos produzidos

Os ácidos graxos obtidos no item anterior 4.5.1.3 foram purificados através de uma operação de filtração em sulfato de sódio anidro, com o intuito de eliminar traços de água e posteriormente, foram submetidos a uma destilação a vácuo (Figura 4.9), para promover não só a remoção dos glicerídeos não reagidos, mas também para remover as impurezas presentes

no óleo de macaúba, tais como: fosfatídeos, pigmentos e traços de metais, característica em comum para todos os óleos vegetais. O método se baseia na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos glicerídeos a baixa pressão e alta temperatura. Em todos os ensaios de destilação ao vácuo foi utilizada alta temperatura (200 - 350ºC) e baixa pressão (5–8 mmHg). Ao início de cada teste os ácidos graxos eram pesados e aquecidos em estufa a 70°C até garantir uma homogeneização completa. Ao final foi determinado o rendimento da purificação

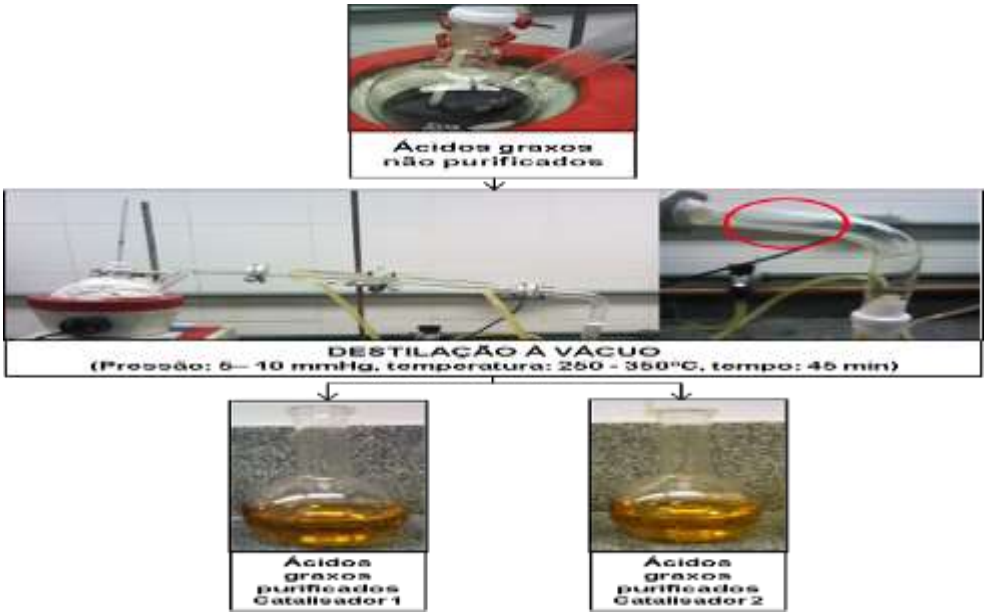

Figura 4.9. Etapas de purificação dos ácidos graxos empregando a destilação à vácuo.

O rendimento da purificação realizada foi calculado com base à massa inicial (250 g) de cada ensaio (Apêndice 3). Para avaliarem-se quão puros foram os ácidos graxos obtidos, utilizaram-se as técnicas de cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho.

4.5.1.5 Caracterização dos ácidos graxos

- **Cromatografia gasosa**

Visando identificar os ácidos graxos produzidos durante a reação de hidrólise foram analisadas pela cromatografia gasosa as amostras obtidas no tempo de reação de 60 minutos e na maior conversão selecionada a partir da cinética da reação. O método de análise desenvolvido consistiu em preparar os ésteres metílicos a partir dos ácidos graxos seguindo a mesma metodologia utilizada para o óleo de macaúba, onde os ácidos graxos são convertidos

em compostos mais voláteis (EMAG), conforme foi descrito no item 4.1.2, porém com aplicação apenas da segunda etapa da metodologia de Hartman e Lago (1973), ou seja, foi utilizada apenas a etapa de esterificação utilizando o reagente preparado pela mistura de cloreto de amônio-ácido sulfúrico-metanol, onde os ácidos graxos foram convertidos em ésteres metílicos de ácidos graxos. Isto porque, a primeira etapa da metodologia que consiste na saponificação (hidrólise) dos triglicerídeos do óleo de macaúba com a solução de potassa metanólica, é o processo já feito nas reações de hidrólise em reator Parr® conforme descrito no item 4.5.1.3.

Para a identificação dos EMAG preparados foram realizados os seguintes procedimentos:

- Por comparação do tempo de retenção dos constituintes da amostra com a mistura constituída de 37 padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos da Sigma ($C_{4:0}$-$C_{24:0}$);
- Por meio de adição de padrão interno tricosanoato de metila ($C_{23:0}$) e verificação de aumento nas áreas dos picos.

A quantificação dos ácidos graxos no óleo hidrolisado foi efetuada então em relação ao padrão interno, tricosanoato de metila ($C_{23:0}$). A solução do padrão interno foi preparada na concentração de 1,0 mg/mL em iso-octano e adicionada antes da pesagem do óleo no recipiente de esterificação. A quantidade adicionada foi estabelecida mantendo uma proporção de aproximadamente 500:1 entre a massa de óleo e massa do padrão interno. Após a adição da solução do padrão interno, o solvente foi evaporado sob fluxo de nitrogênio Milinsk (2007).

Contudo, a fim de se prever de maneira qualitativa e quantitativa o quanto de triacilglicerídeo foi transformado em ácido graxo, essa mesmas amostras esterificadas foram posteriormente analisadas segundo o teor de mono, di, triglicerídeos e glicerol livre, pelo método ASTM D6584 descrito mais tarde no item 4.6.1.2. Assim, pode ser observado a influencia do catalisador nas condições reacionais avaliadas.

- **Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

A análise por espectroscopia de IV foi realizada seguindo a metodologia usada para o óleo de macaúba, conforme foi descrito no item 4.1.5, para conferir a conversão dos triglicerídeos em ácidos graxos conforme a análise de cromatografia gasosa.

4.5.2 Reação de Esterificação-Obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos

A matéria-prima para esta etapa foram os ácidos graxos (previamente aquecidos em estufa a 70°C) produzidos através de reação de hidrólise, purificados e caracterizados conforme foi descrito nos itens 4.5.1.4 e 4.5.1.5. O metanol foi utilizado como o álcool reagente e a concentração para ambos os catalisadores foi referente à massa do ácido graxo, obedecendo-se as condições reacionais para cada ensaio contido no planejamento experimental. Para o catalisador zeólita CBV-760 utilizou-se o planejamento fatorial disposto na Tabela 4.2 e para a nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) o planejamento composto central disposto na Tabela 4.3. O aparato experimental empregado foi o mesmo da etapa de hidrolise. O controle de temperatura foi por 60 minutos, contando-se o tempo reacional quando a temperatura de reação era atingida (a estabilização da temperatura durou em média 45 minutos). Devido a pouca quantidade de massa disponível dos catalisadores heterogêneos para a realização do planejamento experimental proposto, a massa do ácido graxo em cada ensaio experimental foi mantida constante em 20 g. A agitação utilizada foi de 500 rpm, pois acima destas rotações não foram encontradas acréscimos de conversões significativas (CARVALHO et al., 2005 apud LIMA, 2007).

Ao término da reação, as amostras foram filtradas sob a utilização de vácuo e o filtrado transferido para um funil de separação. Embora na reação de esterificação não haja formação de glicerol, o produto foi lavado duas vezes com 25 mL de água destilada morna. Logo após, foi promovida uma forte agitação para maior interação das partes. Depois da agitação, a mistura foi mantida em repouso por 30 minutos, a fim de promover a completa separação dos ésteres metílicos da fase aquosa. As amostras foram lentamente aquecidas por cerca de 1 hora a uma temperatura de 110 °C em uma chapa aquecedora, de forma a eliminar por meio de evaporação qualquer resquício de água. O fluxograma do processo de obtenção dos ésteres é ilustrado na Figura 4.10.

O progresso da reação de esterificação foi monitorado pela diminuição do índice de acidez devido ao consumo dos ácidos graxos, através de titulação ácido-base e pela conversão de ésteres metílicos dos ácidos graxos, utilizando-se cromatografia gasosa. A Figura 4.11 e Figura 4.12 representam as etapas do processo experimental de obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se a zeólita H-USY (Catalisador 1) e a nióbia fosfatada (Catalisador 2), respectivamente.

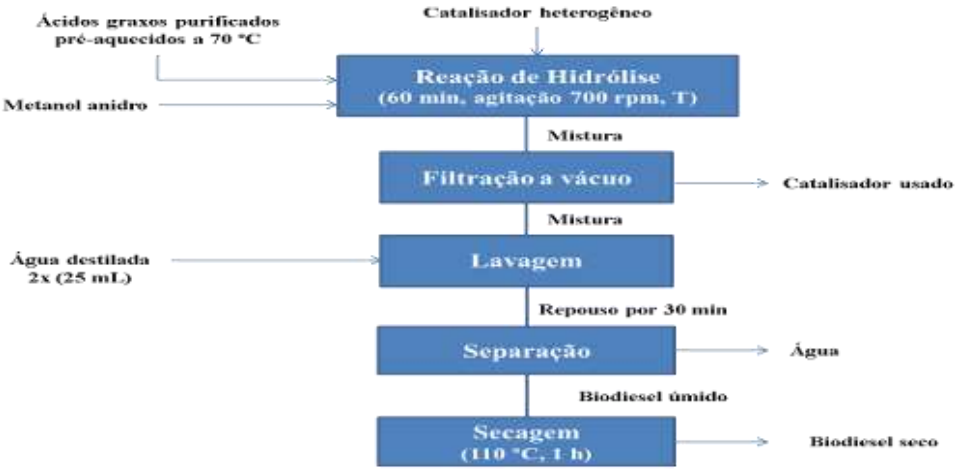

Figura 4.10. Esquema do processo utilizado para a obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel).

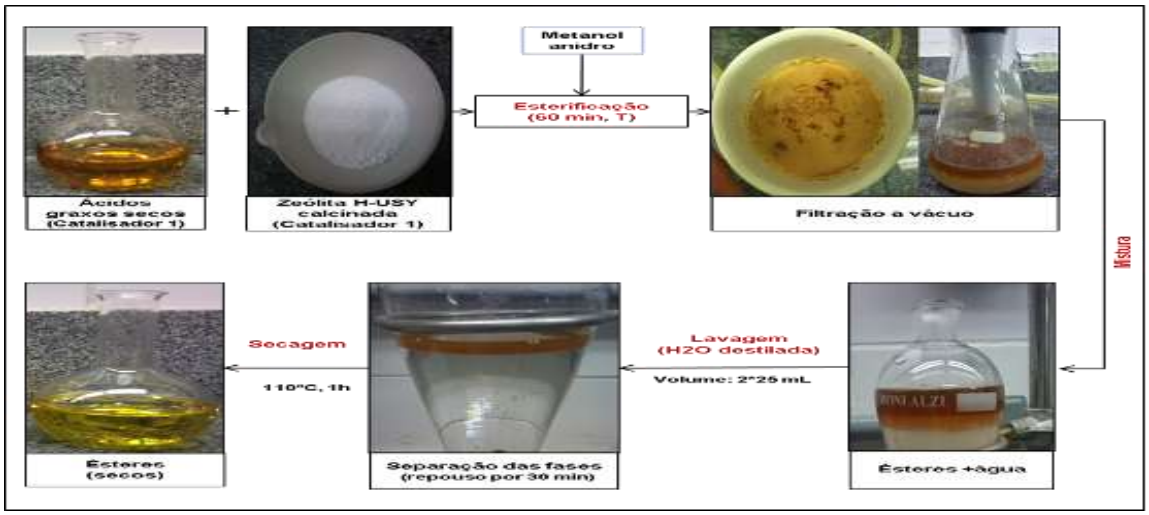

Figura 4.11. Etapas de obtenção dos ésteres metílicos com a utilização da zeólita H-USY (CBV760).

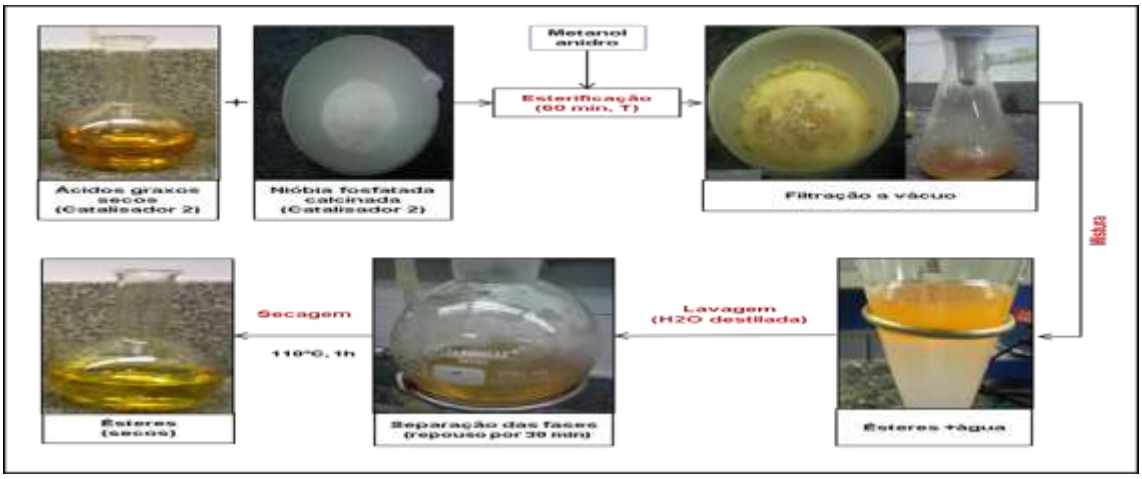

Figura 4.12. Etapas de obtenção dos ésteres metílicos com a utilização da nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5).

4.5.2.1 Determinação do teor de éster (%)

O teor de ésteres metílicos de ácidos graxos foi determinado de acordo com a norma E**N**14103, utilizando-se um cromatógrafo a gás, marca Shimadzu, modelo GC2014, acoplado a um detector de ionização de chama (DIC), injetor do tipo split/splitless e uma coluna capilar DB-23 (composição polar: 50% cianopropil-metilpolisiloxano), com 30m de comprimento, diâmetro interno de 0.25mm e espessura do filme de 0.25µm, marca Agilent.

As amostras injetadas foram preparadas previamente da seguinte forma: em frasco de 10 mL, pesou-se 100 mg da amostra e 100 mg do padrão interno nonadecanoato de metila ($C_{19:0}$). Com pipeta volumétrica, adicionou-se 10 mL de tolueno. Logo em seguida, foi agitado o volume, manualmente, para homogeneizar a amostra. As injeções foram realizadas em duplicata. Os parâmetros operacionais estão dispostos no Apêndice 1.

A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada por comparação do tempo de retenção dos constituintes da amostra com a do respectivo padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos da Sigma ($C_{4:0}$-$C_{24:0}$) e a quantificação (% m/m) foi efetuada em relação ao padrão interno, nonadecanoato de metila ($C_{19:0}$), através do software GCsolution versão 2.2 (Shimadzu).

4.5.2.2 Cinética da reação de esterificação

A cinética da reação, através de curvas de conversão (%) versus tempo (min) foi avaliada na melhor condição de rendimento observada através do planejamento experimental. Alíquotas foram retiradas do reator Parr nos tempos de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Logo após foram filtradas a vácuo, lavadas, secas e analisadas através de medidas do índice de acidez e cromatografia gasosa.

4.5.2.3 Produção de biodiesel metílico de óleo de macaúba

O biodiesel metílico de óleo de macaúba foi produzido pela reação de esterificação dos ácidos graxos previamente purificados, nas melhores condições reacionais avaliadas no estudo cinético, tendo o metanol anidro (pureza de 99,8 %) como reagente e zeólita H-USY (CBV760) e a nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) com catalisadores. O aparato experimental

empregado foi o mesmo do item 4.5.2. Uma vez produzido, o biodiesel foi lavado e seco em estufa a 110°C por 3h, em seguida, foi resfriado e pesado.

A pureza do biodiesel, ou seja, o teor de ésteres é definido como a soma do percentual de todos os ésteres metílicos de ácidos graxos, obtidos por análise cromatográfica.

Figura 4.13. Representação das amostras de: (a) ácidos graxos não purificados, (b) Ácidos graxos purificados e (c) biodiesel metílico de macaúba empregando-se a zeólita H-USY (catalisador 1) e o nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5 (catalisador 2).

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL METÍLICO DE ÓLEO DE MACAÚBA

Para o biodiesel final obtido, foram avaliados alguns parâmetros de qualidade, seguindo as normas estabelecidas pela Resolução ANP Nº 14, de 11 de maio de 2012-DOU 18.5.2012.

4.6.1 Análises por cromatografia gasosa

4.6.1.1 Teor de éster

A análise do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos do biodiesel de macaúba foi analisada de acordo com a Norma E**N**14103, descrita no item 4.5.2.1.

4.6.1.2 Glicerina livre e total, mono, di e triglicerídeos.

A análise de glicerina livre, ligada (mono, di e triglicerídeos) e total (soma da glicerina livre e glicerina ligada) por cromatografia gasosa foi realizada de acordo a Norma ASTM D6584, utilizando-se um cromatógrafo a gás, marca Shimadzu, modelo GC2010, acoplado a um detector de ionização de chama (DIC), injetor do tipo on-column (toda amostra é introduzida diretamente na coluna) e uma coluna capilar DB5-HT (composição: 5% de fenil-polidimetilsiloxano), com 15m comprimento, diâmetro interno de 0,32mm e espessura do filme de 0,1µm. Os parâmetros operacionais estão dispostos no Apêndice 1.

As amostras injetadas foram preparadas previamente da seguinte forma: com o auxílio de micropipetas (100µl) e em frasco de 10 mL, pesou-se 100mg da amostra e adicionou-se 100µl de solução dos dois padrões internos, butanotriol (1mg/mL) e tricaprina (8 mg/mL), e o reagente silanizante MSTFA (N-metil-N-trimetil-sililtrifluoracetamida). Fechou-se o frasco e agitou-se vigorosamente. Deixou-se reagir por aproximadamente 15 minutos (derivatização) a temperatura ambiente. Adicionou-se então ao frasco 8 mL de n-heptano e agitou-se novamente. As injeções foram realizadas em duplicata. A identificação e quantificação foram determinadas através do percentual de área dos picos definidos a partir de comparação de tempos de retenção em relação aos padrões internos.

4.6.1.3 Teor de metanol

A concentração de álcool foi determinada pelo método cromatográfico EN ISO 14110, indicado pela norma EN14214. Nessa norma é estabelecido o limite máximo de metanol (ou etanol) de 0.20% massa. A identificação foi realizada no cromatógrafo Shimadzu, modelo GCMS –QP2010, com amostrador automático para headspace (CombiPal), acoplado a um detector de ionização de chama (DIC), injetor do tipo split/splitless e uma coluna capilar DB-1 (100% dimetil polisiloxano), com 30m de comprimento x 0.32mm de diâmetro interno x 3µm de espessura de filme, marca Agilent. Os parâmetros operacionais estão dispostos no Apêndice 1.

As amostras injetadas foram preparadas previamente da seguinte forma: em frasco headspace de 10 mL, pesou-se aproximadamente 5g da amostra e adicionou-se 5µL do padrão interno, 2-propanol, com o auxilio de seringa de 10µL. Fechou-se o frasco e agitou-se vigorosamente. Uma fração da fase gasosa do recipiente hermeticamente fechado, contendo a

mostra em equilíbrio a 80 ºC por 45 minutos foi injetada no cromatógrafo. O teor de metanol foi determinado em relação ao padrão interno, 2-propanol.

4.6.2 Análises físico-químicas

- **Aspecto**

Trata-se de uma análise preliminar, onde se procura verificar a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação na amostra de biodiesel, que pode ser decorrente da presença de água. Na ausência destes contaminantes, o biodiesel é classificado como límpido e isento de impurezas. A cor do combustível é uma característica físico-química que pode indicar alterações, podendo estar associadas a contaminações, degradações por estocagem prolongada até mesmo a problemas no processo de produção.

- **Índice de Acidez (mg KOH g^{-1})**

O índice de acidez foi determinado seguindo norma EN 14104. Este método utiliza a titulação com uma solução 0,1M de KOH e fenolftaleína como indicador para determinação dos constituintes ácidos em ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos na faixa de 0,10 mg KOH/g a 1,00 mg KOH/g.

- **Teor de água (ppm)**

O teor de água foi obtido por titulação conforme método Karl Fischer descrito no item 4.1.1.

- **Índice de iodo (g de I_2 100 g^{-1})**

O índice de iodo foi determinado seguindo a norma da AOCS Cd 1 –25, utilizando o reagente de Wijs, conforme descrito no item 4.1.1.

- **Medida da estabilidade à oxidação (h)**

A determinação da estabilidade oxidativa foi feita no equipamento Rancimat seguindo a norma EN14112, conforme descrito no item 4.1.1.

- **Viscosidade Cinemática a 40ºC (mm^2 s^{-1})**

A viscosidade cinemática foi determinada seguindo a norma ASTM D-445, conforme descrito no item 4.1.1.

- **Densidade relativa à 25ºC (Kg m^{-3})**

A densidade relativa foi determinada seguindo a norma ASTM D-1298, conforme descrito no item 4.1.1.

- **Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (**ºC)

O ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) é a maior temperatura, em ºC, na qual um determinado volume de amostra deixa de passar através de um filtro padrão, num período de tempo especifico, quando resfriado sob algumas condições. Esse método baseia-se em resfriar, em intervalos de 1ºC, um volume de 45 mL de amostra, que é succionado para uma pipeta através de um filtro de malha metálico padronizado, sob vácuo controlado. O ponto de entupimento de filtro a frio foi determinado seguindo a norma ASTM D 6371;

- **Resíduo de carbono (% massa)**

A determinação do resíduo de carbono foi realizada de acordo com a norma ASTM 4530. Neste ensaio, a amostra é evaporada e queimada e o resíduo final é pesado. O ensaio é realizado em 100% da amostra. O limite máximo para este parâmetro é de 0,050% massa.

4.6.3 Análises complementares

4.6.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A amostra do biodiesel final obtido foi avaliada por espectroscopia de IV, para confirmação da conversão dos ácidos graxos em ésteres obtidos pela cromatografia gasosa**.** A análise foi realizada utilizando a mesma metodologia que foi descrita no item 4.1.5 para o óleo de macaúba.

4.6.3.2 Ressonância magnética nuclear protônica (RMN -^{1}H)

A amostra do biodiesel final foi analisada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN-^{1}H) para confirmar a esterificação dos ácidos graxos e obtenção do biodiesel metílico. A análise foi realizada utilizando a mesma metodologia que foi descrita no item 4.1.6 para o óleo de macaúba.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das análises realizadas com o óleo de macaúba, os ácidos graxos do óleo de macaúba, o biodiesel metílico de macaúba e os catalisadores heterogêneos nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) e zeólita H-USY (CBV760).

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Composição Química

A composição química dos catalisadores determinada pela técnica de Fluorescência de raios X (FRX) é apresentada na Tabela 5.1 para os catalisadores zeólita H-USY (CBV760), nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) e ácido nióbico ($Nb_2O_5.nH_2O$). A análise do ácido nióbico foi realizada a fim de comparar o efeito da impregnação deste material com o ácido fosfórico (H_3PO_4).

Tabela 5.1. FRX dos catalisadores zeólita, ácido nióbico e nióbia fosfatada.

Catalisador	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Nb_2O_5 (%)	P_2O_5 (%)	Impurezas
Zeólita (CBV760)	97,1	1,68	-	-	1,22
$Nb_2O_5.nH_2O$	-	-	98,0	-	2,00
H_3PO_4/Nb_2O_5	-	-	65,5	23,3	11,2

Conforme esperado, a composição química dos catalisadores resultou próxima da nominal e as pequenas divergências podem estar relacionadas com impurezas presentes durante o processo industrial e/ou devido às perdas durante o preparo no caso do nióbia fosfatada. Impurezas como o óxido de Ferro (III) (Fe_2O_3) e óxido de Cálcio (II) (CaO) foram encontradas nos catalisadores. Assim, verificou-se o bom desempenho da técnica de síntese utilizada para o nióbia fosfatada, portanto a impregnação no produto final foi efetiva e pode influenciar significativamente as propriedades ácidas do catalisador como será discutido mais tarde.

5.1.2 Termogravimetria

Os experimentos termogravimétricos foram utilizados para determinar a estabilidade térmica dos materiais, quando estes fossem submetidos ao processo de calcinação. Observam-

se, na Figura 5.1 as curvas correspondentes às perdas de massa em função do aumento da temperatura.

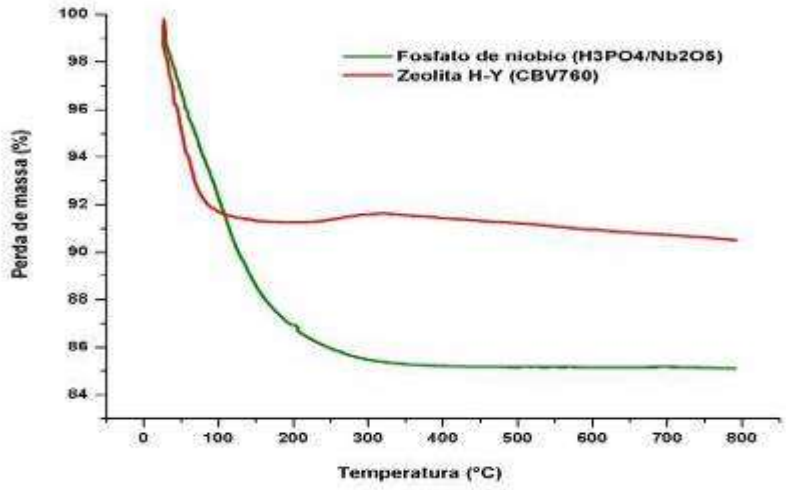

Figura 5.1. Curvas TGA dos catalisadores zeólita H-USY e nióbia fosfatada.

O perfil termogravimétrico da zeólita H-Y, apresentou um único evento térmico. Na razão de 10°C° min^{-1} o evento ocorreu no intervalo de 26°C-115°C, com perda de massa de 8,5%, o que corresponde a perdas de água e outras impurezas voláteis (SILVA; RODRIGUES, 2010).

Diferentemente da zeólita, o perfil termogravimétrico do nióbia fosfatada, na razão de 10 °C min^{-1}, apresentou dois eventos térmicos. O primeiro evento ocorreu no intervalo de 26 – 80 °C, com perda de massa de 13 %, devido à eliminação das moléculas de água mais fracamente ligadas, enquanto que no segundo evento, entre 84 – 280 °C, com perda de massa de 12 % houve eliminação das moléculas de água mais fortemente ligadas à estrutura da matriz inorgânica (PEREIRA; SILVA, 2009).

5.1.3 Difratometria de raios-X (DRX)

Nos difratogramas de raios-X da zeólita H-Y (CBV760) sem calcinar e calcinada a 450 °C por 5 h (Figura 5.2) observa-se picos referentes à estrutura do tipo faujasita, apresentando no padrão difratométrico reflexões intensas em 2θ=6,2º (14,16 Å), 15,6º (5,69 Å), 23,5º (3,79 Å), 26,8º (3,32 Å) e 31,1º (2,87 Å), mostrando semelhança àquelas encontradas para zeólita NaY (ICCD).

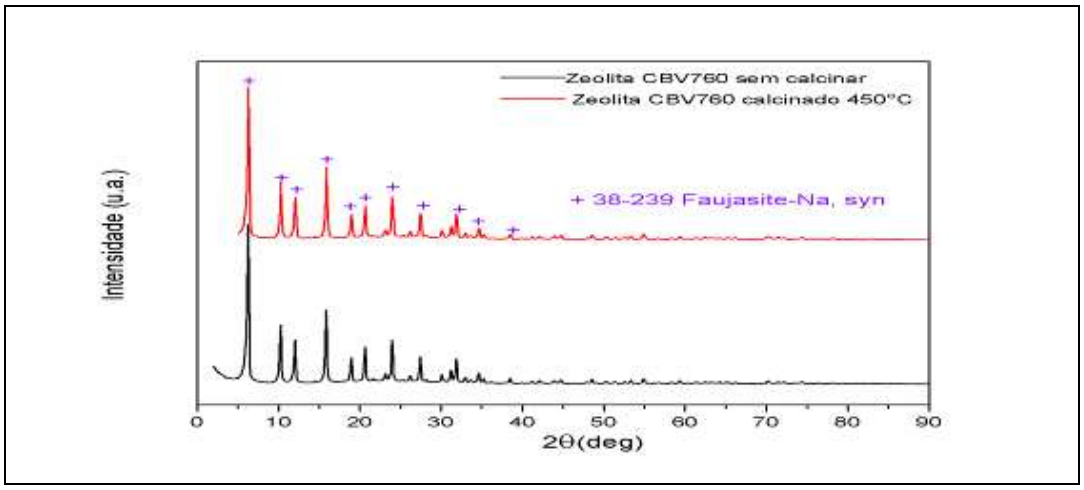

Figura 5.2. Difratograma da zeólita H-USY (CBV760) sem calcinar e calcinada a 450°C/5h.

O aumento da temperatura de calcinação desta zeólita não provocou alteração significativa no difratograma. Isto também é coerente com a análise térmica na qual não se registrou grandes perdas, com o aumento da temperatura.

Por outro lado, nos difratogramas de raios-X do nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) sem calcinar e calcinado a 300 °C por 3 horas (Figura 5.3) observa-se apenas duas bandas intensas na faixa de 2θ= 15-40º e 2θ= 40-60º, o que indica a natureza amorfa dos seus poros concordante com a literatura (BASSAN et al., 2009). Um resultado já esperado, pois o nióbia fosfatada preparado na relação molar certa pode conservar a sua fase amorfa e impedir a cristalização do Nb_2O_5, incluso a elevadas temperaturas (ZHEN-CHEN et al., 2010). As fases não cristalinas $H_4P_2O_7$ e Nb_2O_5 foram detectadas nestas amostras.

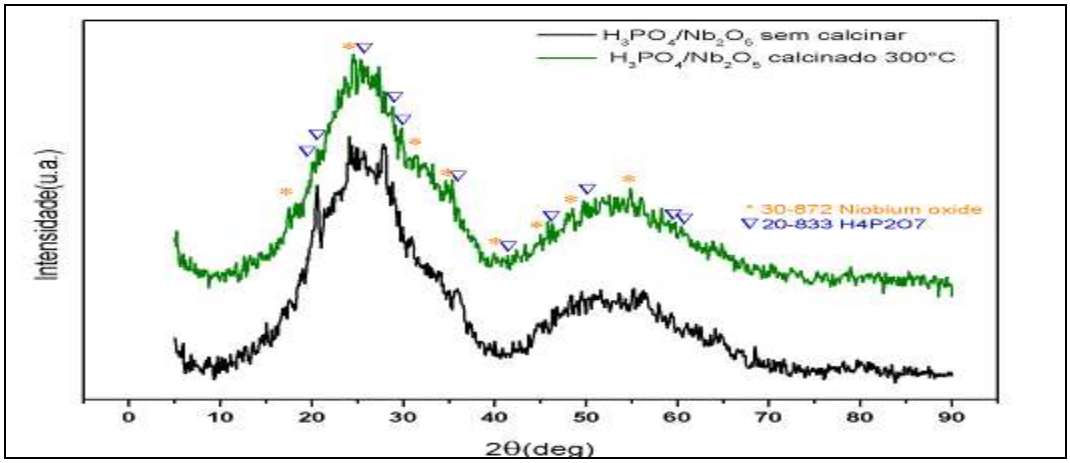

Figura 5.3. Difratograma do nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) sem calcinar e calcinado a 300°C/3h.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas por MEV com aumento de 2000x foram efetuadas visando ampliar as informações de caracterização, uma alternativa para avaliar a textura dos materiais e a composição química qualitativa dos mesmos verificados através de microanálises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDXS) feita no microscópio eletrônico de varredura.

Na micrografia da Figura 5.4, do nióbia fosfatada calcinado a 300ºC, observam-se partículas grandes e aglomeradas no sólido. Esse estado de aglomeração predomina mesmo após de ser usado na reação de hidrólise e de esterificação, onde se evidencia também uma mudança em sua morfologia (Figura 5.5).

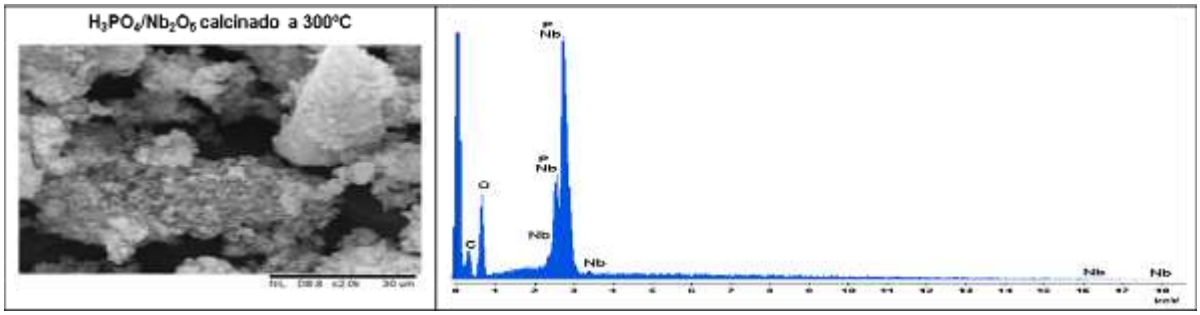

Figura 5.4. Micrografia eletrônica de varredura (esquerda) e espectro de EDXS (direita) para a área analisada do H_3PO_4/Nb_2O_5.

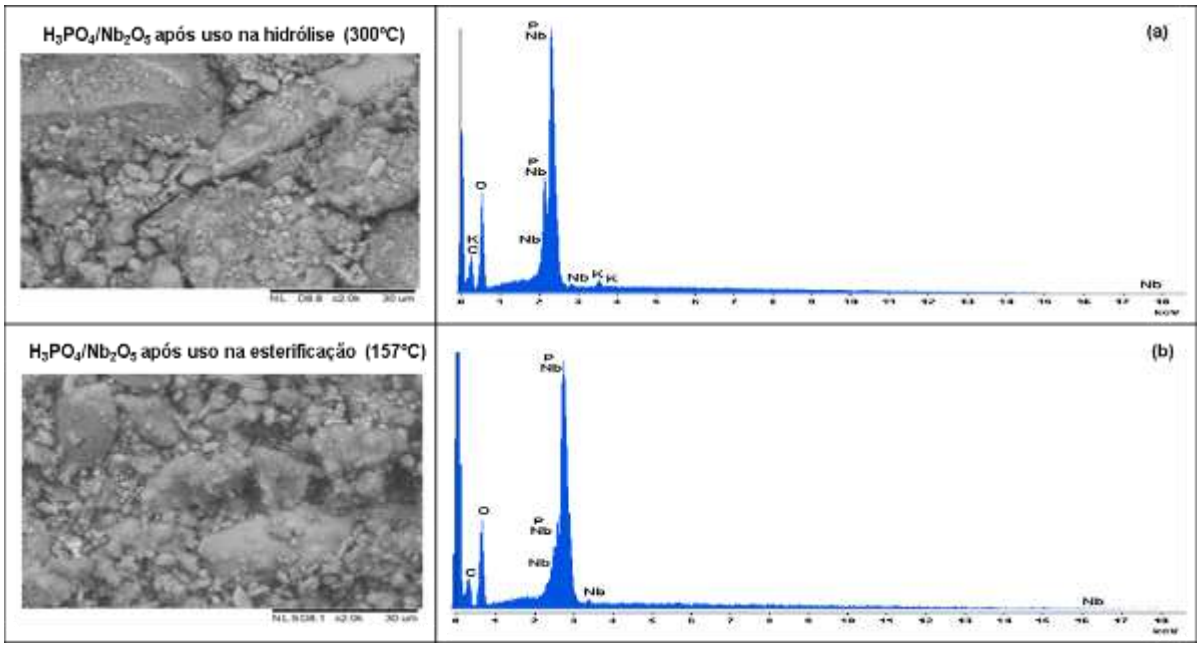

Figura 5.5. Micrografias eletrônicas de varredura (esquerda) e espectros de EDXS (direita) para a área analisada do H_3PO_4/Nb_2O_5 (a) após uso na reação de hidrólise e (b) após uso na reação de esterificação.

Na micrografia da Figura 5.6, da zeólita H-Y calcinada a 450ºC, observam-se também estados de aglomeração, porém os tamanhos médios de cristalitos são menores em relação ao

nióbia fosfatada. Na Figura 5.7 observa-se que, a superfície da zeólita exibe uma mudança significativa na textura após do seu uso na reação de hidrólise e de esterificação, uma superfície compacta significativamente mais áspera com aglomerados de forma irregular.

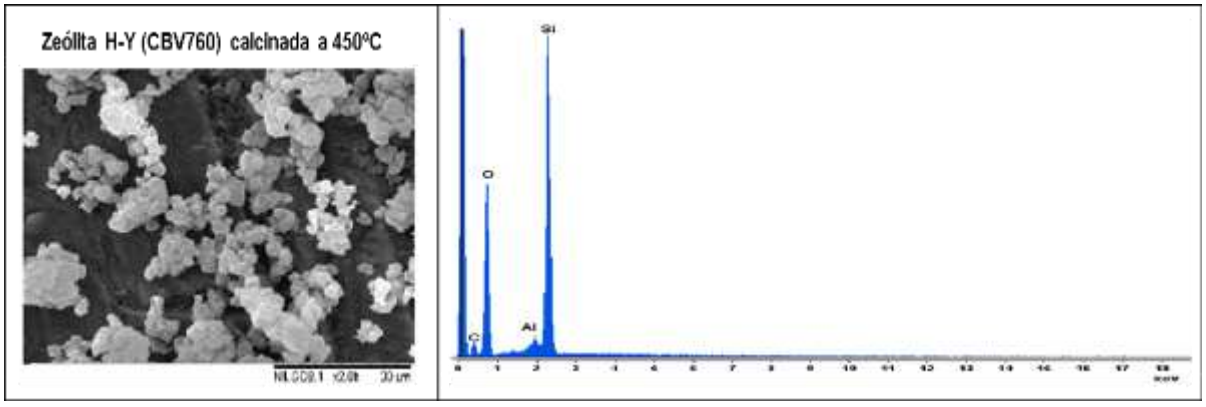

Figura 5.6. Micrografia eletrônica de varredura (esquerda) e espectro de EDXS (direita) para a área analisada da zeólita H-USY CBV760.

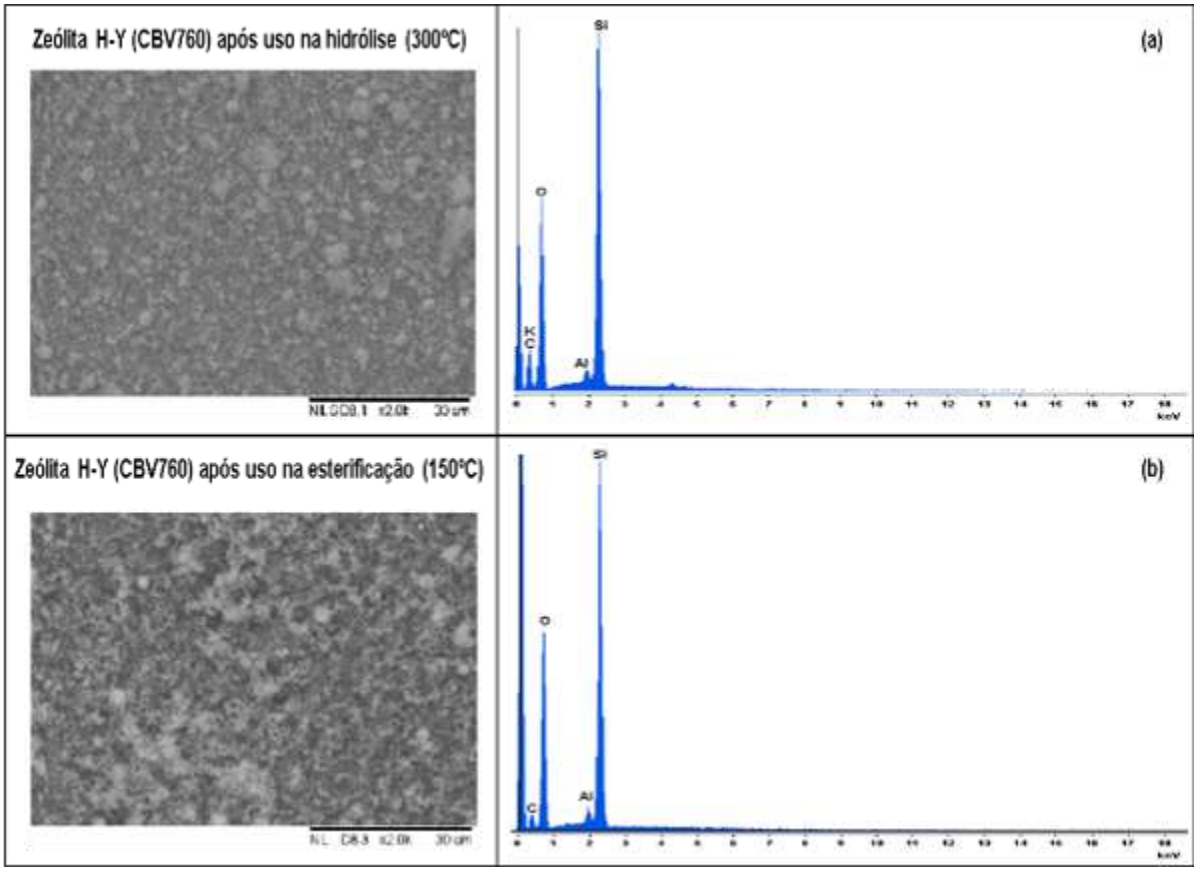

Figura 5.7. Micrografias eletrônicas de varredura (esquerda) e espectro de EDXS (direita) para a área analisada da zeólita CBV760 (a) após uso na reação de hidrólise e (b) após uso na reação de esterificação.

Os espectros de EDXS confirmaram a composição elementar dos catalisadores. Para o catalisador zeólita CBV760, se detectou os elementos silício (Si), alumínio (Al) e oxigênio

(O), com a concentração do silício, visualmente perceptível, sendo a maior e mais alta. Para o catalisador H_3PO_4/Nb_2O_5, se identificaram a presença dos elementos nióbio (Nb), fósforo (P) e oxigênio (O), corroborando-se assim, a impregnação efetiva do fosfato no ácido nióbico, como já havia sido comentado nas análises por fluorescência de raios-X.

Por outro lado, tanto a amostra da zeólita H-Y quanto à do nióbia fosfatada apresentaram impurezas de potássio (K) depois de serem usadas na reação de hidrólise. Essa impureza é devido à grade onde se colocaram as amostras para realizar as análises.

5.1.5 Análise textural

A área específica e a porosidade são duas propriedades importantes na catálise heterogênea, pois, enquanto a área específica influência na quantidade dos sítios ativos em um catalisador sólido, a geometria e o volume de poros controlam os fenômenos de transporte, podendo determinar a seletividade nas reações catalíticas.

A Figura 5.8 apresenta a isoterma de adsorção-dessorção da zeólita H-USY calcinada a 450 °C por 5h. Conforme pode ser observado, essa isoterma pode ser classificada como do tipo IV, e considerando o formato da histerese como sendo do tipo H3, elas são típicas de materiais de alta área específica com estrutura de microporos, o que é confirmado pelos elevados valores de área específica. Na Figura 5.9, apresenta-se a distribuição de tamanho dos poros desse material. Nota-se que a zeólita CBV760 apresentam um elevado diâmetro de poro (pico com máximo em 25 Å) quando comparada com outras zeólitas Y descritas na literatura, característico de zeólita altamente desaluminizada, com defeitos por causa do processo de tratamento hidrotérmico.

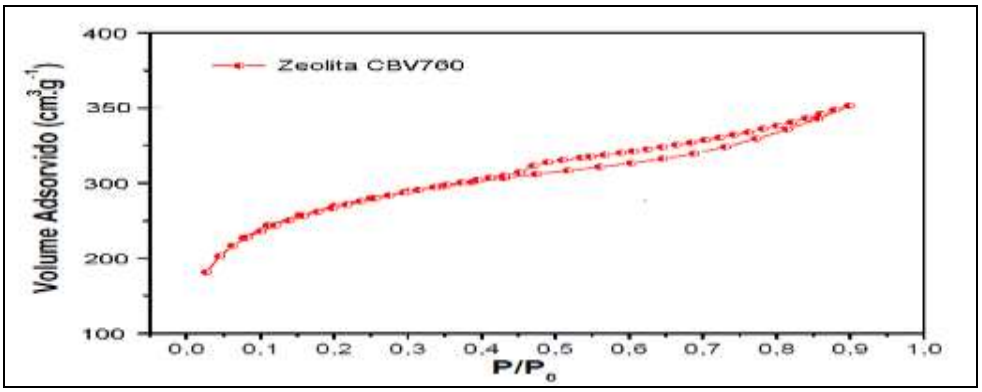

Figura 5.8. Isoterma de adsorção-dessorção da zeólita H-USY (CBV760).

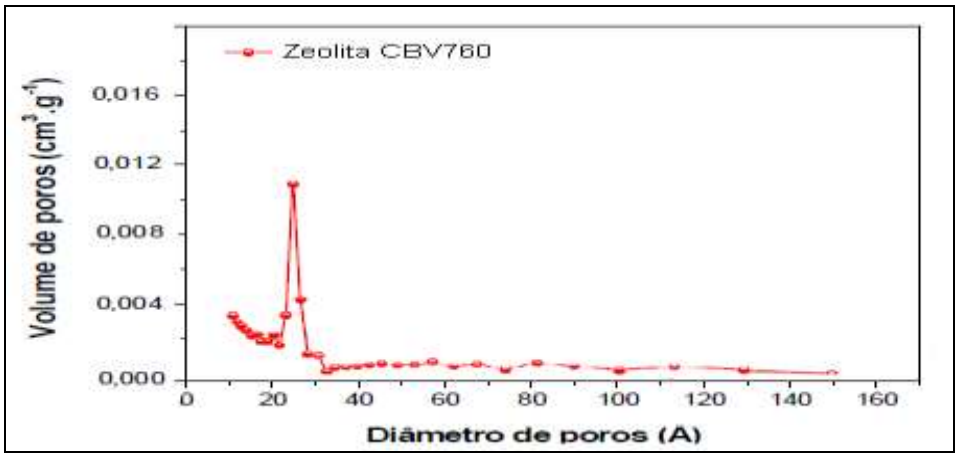

Figura 5.9. Distribuição de poros da zeólita H-USY (CBV760), obtidas por volumetria de nitrogênio.

As isotermas do ácido nióbico ($Nb_2O_5.nH_2O$) e da nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) calcinados a 300°C apresentaram formatos semelhantes, do tipo IV, característico de materiais contendo microporos associados a macroporos. As histereses do tipo H3 indicam a presença de materiais constituídos por partículas em forma de placas o que leva a geração com poros em forma de fendas (Figura 5.10).

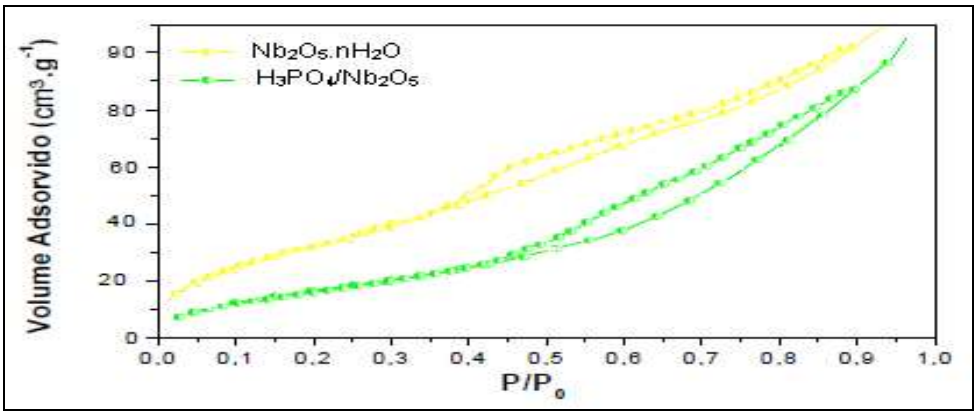

Figura 5.10. Comparação entre a isoterma de adsorção-dessorção do ácido nióbico ($Nb_2O_5.nH_2O$) e a do nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5).

Contudo, verifica-se que a impregnação com o ácido fosfórico (H_3PO_4) provoca uma diminuição da área BET do ácido nióbico, possivelmente devido à maior aglomeração das partículas, corroborando os dados de microscopia eletrônica de varredura, e à ligação dos íons fosfato ($PO4^{3-}$) ao nióbio com formação de espécie fosfato que seriam responsáveis pelo aumento do diâmetro de poro (REGUERA et al., 2004;) e pela formação de novos sítios ácidos (DE PIETRE et al., 2010). Observa-se ainda, nos gráficos das distribuições porosas, apresentados na Figura 5.11 que houve uma modificação significativa na distribuição do

diâmetro de poros após a impregnação. Por exemplo: enquanto no $Nb_2O_5.nH_2O$ os poros estão mais concentrados na região entre 30 e 50 Å, no H_3PO_4/Nb_2O_5, essa região está mais concentrada em poros entre 40 e 100 Å.

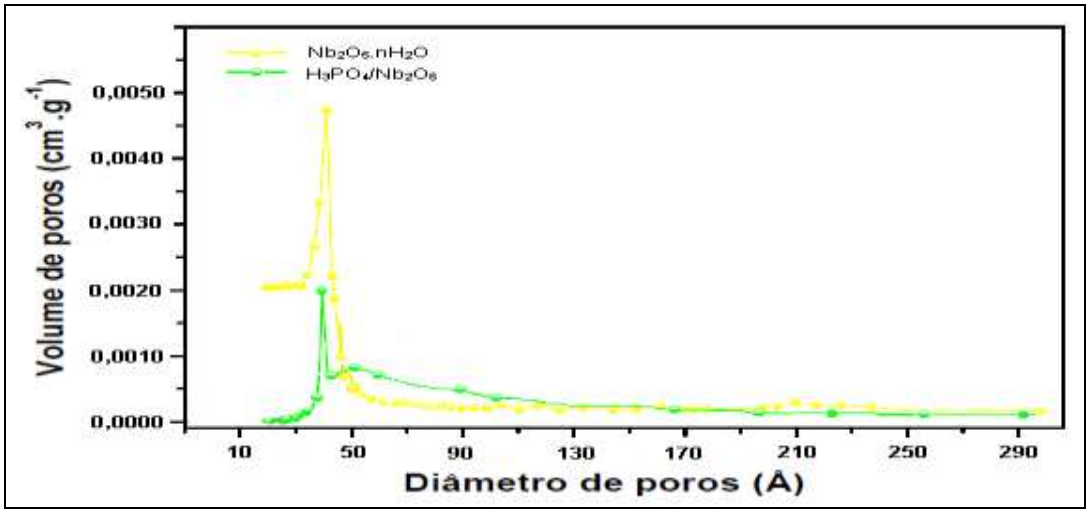

Figura 5.11. Comparação entre as distribuições de poros do ácido nióbico ($Nb_2O_5.nH_2O$) e as do nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5).

O valor da área específica foi calculado pela equação de BET, cujo modelo é o mais aceito para interpretar as isotermas de adsorção e de dessorção, a partir da formação de uma monocamada do gás adsorvido na superfície externa e nos poros das partículas. Para a determinação da distribuição de tamanhos de poros foi utilizado o método proposto por Barret, Joyner e Halenda (BJH), cujos cálculos envolvidos baseiam-se na equação de Kelvin e são válidos para diferentes formatos de poros (SILVA et al., 2006; ROUQUEROL et al., 1998). Todos esses cálculos foram efetuados pelo próprio software do equipamento.

A Tabela 5.2 apresenta as informações relevantes obtidas com auxílio dessa técnica, tais como: a área específica (determinada a partir dos dados obtidos por BET), o diâmetro médio dos poros e o volume de poros dos catalisadores analisados (determinado pelo método BJH).

Tabela 5.2. Propriedades texturais dos catalisadores a partir das isotermas de adsorção de N_2.

Catalisador	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
Zeólita H-Y (CBV760)	725	0.50	25
Ácido nióbico ($Nb_2O_5.nH_2O$)	126	0.14	46
Nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5	74	0.09	71

5.1.6 Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de amônia (NH_3)

A Figura 5.12 mostra os perfis de dessorção a temperatura programada de amônia dos respectivos catalisadores heterogêneos zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), empregados na hidroesterificação do óleo de macaúba.

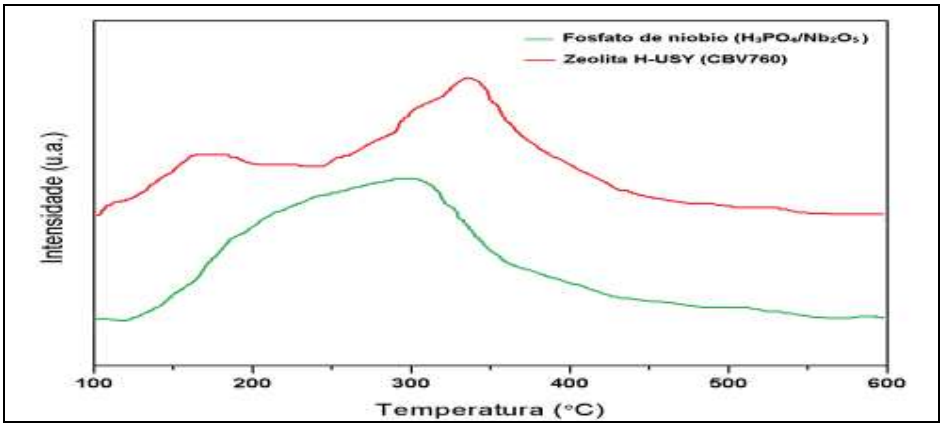

Figura 5.12. Perfis de TPD-NH_3 dos catalisadores zeólita CBV760 e nióbia fosfatada.

- **Zeólita H-USY (CBV760)**

O catalisador zeólita CBV760 apresentou um pico de dessorção ao redor de 350ºC e um ombro em 180°C. Este perfil é muito semelhante aos perfis obtido por Dondur e colaboradores (2005) para diversos tipos de zeólita Y, as quais apresentaram um pico de dessorção em 400°C, que foi atribuído a sítios ácidos fortes (sítios de Brønsted). Estes sítios podem ser convencionalmente representados como: Si-O-(H)-Al. As distâncias Si-O, Al-O e o ângulo de Si-O-Al são os parâmetros estruturais mais importantes que influenciam a acidez dos grupos OH localizados nas cavidades internas. Consequentemente, o número de sítios ácidos obtidos a partir da quantidade de NH_3 dessorvida para a zeólita CBV760 corresponde a sítios ácidos de Brønsted. Ainda, o número de moléculas de NH_3 dessorvidas na temperatura de 350ºC está relacionado também com o numero de átomos de alumínio da rede zeolítica (AMIN; ANGGORO, 2008; ROSENBACH; MOTA, 2008).

Damjanović e Auroux (2010) relatam que o pico encontrado em baixas temperaturas para zeólitas na forma H^+ e Na^+ não está relacionado com a sua atividade catalítica. Isto sugere que o pico em 180ºC é atribuído à dessorção de NH_3 adsorvida em sítios não ácidos. De acordo com esta explicação, o pico a baixa temperatura consiste de NH_3 adsorvida sobre um sitio de troca iônica, que já tem adsorvido um cátion, presumivelmente o $NH4^+$, sendo isto atribuído à interação eletrostática entre o sitio de troca de íons e às ligações N-H.

- **Nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5)**

O catalisador nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5 apresentou um pico de dessorção numa ampla faixa de temperatura de 125 a 400°C, caracterizado pela presença de um ombro largo a partir de 125ºC até 250ºC e um pico mais intenso em torno de 310ºC, que podem ser relacionados com a presença de sítios ácidos de Lewis e/ou de Brönsted, respectivamente, de diferentes forças. O aumento de acidez observado nos resultados para o catalisador H_3PO_4/Nb_2O_5 foi observado também em trabalhos realizados por Zhen-Chen e colaboradores (2010), com picos de dessorção em 260, 280 e 300°, respectivamente, indicando a formação de um sítio ácido forte moderado na superfície do nióbia fosfatada. De acordo com os autores, isso pode ser atribuído à formação sítios ácidos de Brønsted dos grupos POH, na superfície, muito mais fortes do que o sítios NbOH.

De Pietre e colaboradores (2010), encontraram que o H_3PO_4/Nb_2O_5 é um ácido mais forte do que o material de partida ácido nióbico por TPD-NH_3. Os autores identificaram um pico intenso em 300°C atribuído à eliminação de agua devido à condensação dos grupos hidroxilas ligados ao Nb-OH. Ao mesmo tempo, eles identificaram propriedades ácidas superficiais através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR). O espectro de infravermelho obtido para o catalisador H_3PO_4/Nb_2O_5 mostrou uma vibração a 1010 e 992 cm^{-1}, porém foi ausente no ácido nióbico, sugerindo que essas vibrações são devidas às espécies contendo fósforo, isto é, oscilações de alongamento assimétricas das ligações P=O na rede Nb-O-P.

Zhang e outros (2012), através da análise de adsorção de piridina, observaram que a banda referente às espécies Nb-OH e/ou grupos POH correspondem ao sinal 1540 cm^{-1} (acidez de Brønsted), 1490 cm^{-1} (acidez de Brønsted e de Lewis) e 1450 cm^{-1} (acidez de Lewis), respectivamente. Este sitio ácido Lewis pode ser devido à presença de uma quantidade razoável dos octaedros NbO_6 e tetraedros NbO_4 na rede do nióbia fosfatada mesoporoso. Deste modo, fica claro que a fosfatação, não só afeta significativamente as características estruturais e texturais do ácido nióbico, mas também em grande medida as suas propriedades ácido-base.

Os resultados de densidade de sítios ácidos encontram-se na Tabela 5.3. Observa-se que a zeólita H-USY (CBV760) apresenta acidez superior aos catalisadores de nióbio. Além disso, nota-se que a nióbia fosfatada possui mais sítios ácidos do que o ácido nióbico, confirmando a eficiência do processo de fosfatação no aumento da acidez.

Tabela 5.3. Densidade dos sítios ácidos e temperatura máxima de amônia dessorvida.

Catalisador	Sítios ácidos (μmol NH_3 g^{-1} cat.)	Temperatura máxima de NH_3 dessorvida (ºC)
Zeólita H-USY (CBV760)	824	350
Nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5	360	300
Ácido nióbico ($Nb_2O_5.nH_2O$)	307 [a]	180 [b]

[a] ALMARALES, 2012; [b] ZHEN-CHEN et al., 2010.

Através da decomposição dos picos dos catalisadores, Figura 5.13 e Figura 5.14, observa-se que mesmo que o catalisador H_3PO_4/Nb_2O_5 apresente um maior número de sítios ácidos, a proporção de sítios ácidos fortes é muito menor do que o catalisador zeólita CBV760.

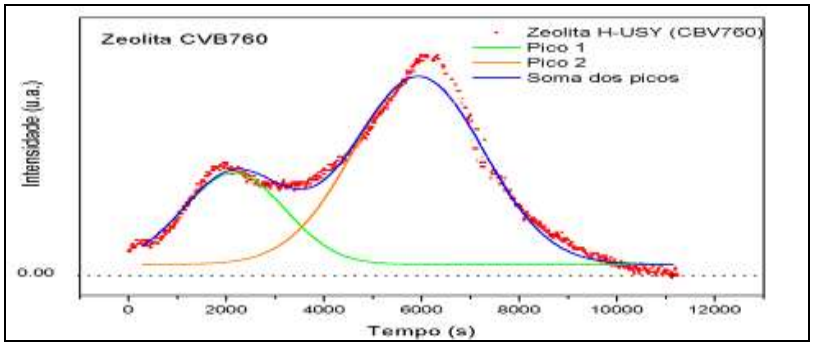

Figura 5.13. Deconvolução do perfil de TPD-NH_3 do catalisador zeólita CBV760.

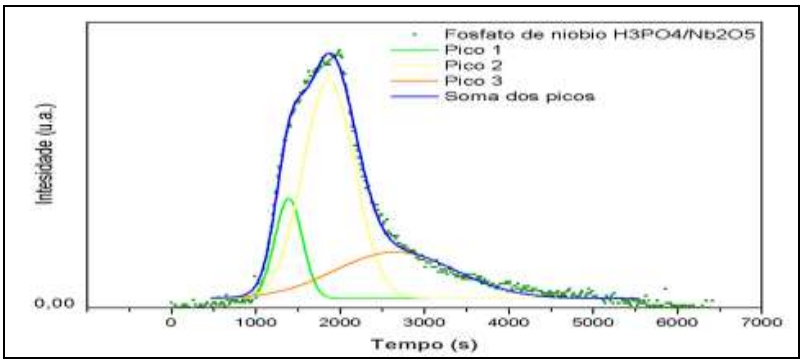

Figura 5.14. Deconvolução do perfil de TPD-NH_3 do catalisador nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATERIA PRIMA

5.2.1 Caracterização Físico-Química

As propriedades físico-químicas do óleo de macaúba estão apresentadas na Tabela 5.4. De acordo com os resultados de acidez e teor de água, conclui-se que para o óleo de macaúba

utilizado no presente trabalho, pode ser utilizado para a obtenção do biodiesel pelo processo de hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação). Neste caso, o valor de acidez alto revela formas incorretas de colheita e pós-colheita dos frutos.

Tabela 5.4. Caracterizações físico-químicas do óleo da polpa de macaúba.

Parâmetro	Unidade	Método	Óleo da polpa de macaúba
Índice de acidez[a]	**mg KOH g^{-1}**	**AOCS Cd 3d-63**	**79,6**
Ácidos graxos livres[a]	**%**	**AOCS Ca 5a-40**	**35,4**
Índice de saponificação	mg KOH g^{-1}	ASTM D-94	198,1
Índice de Iodo	g I_2 $100g^{-1}$	EN ISO 14111	86,1
Índice de peróxido	meq Kg^{-1} óleo	ISO 3960	24,8
Viscosidade a 40ºC	mm^2 s^{-1}	ASTM D-445	31,73
Medida da estabilidade à oxidação	h	EN 14112	1,72
Densidade a 25ºC	Kg m^{-3}	ASTM D-1298	911,6
Teor de água	ppm	ASTM D-6304	3130
Cinzas	%	ABNT NBR 9842	0,22
Ponto de fusão[a]	ºC	AOCS Cc 1 –25	25

[a] Valores obtidos da média dos resultados das análises feitas em triplicatas.

O índice de iodo do óleo de macaúba concorda com os dados da composição química do mesmo, devido à presença maioritária de cadeias carbônicas monoinsaturadas e poli-insaturadas. O índice de saponificação encontrado foi alto, mostrando que o óleo possui alto teor em matéria saponificável, similar a outros óleos vegetais, como o óleo de soja (177,8 mg KOH g^{-1}) e andiroba (193,84 mg KOH g^{-1}). Observou-se também que, pelo resultado do índice de peróxidos, aparentemente o óleo estava parcialmente degradado, visto que o valor de referência, não pode ser superior a 10 meq kg^{-1} (ANVISA, 2005).

A viscosidade cinemática apresentou um valor permitido pela ANP. De acordo com Moretto e Fett (1998), a viscosidade aumenta com o comprimento das cadeias carbônicas dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação.

5.2.2 Composição Química

A composição do óleo de macaúba foi determinada pelo percentual de ésteres obtidos na metanólise do óleo em meio ácido, utilizando a técnica de cromatografia gasosa que foi posteriormente confirmada por espectrometria de massas. No perfil cromatográfico

representado na Figura 5.15 é possível identificar os ácidos graxos constituintes da amostra, através da atribuição dos picos, que ocorrem em diferentes tempos de retenção. Esses tempos de retenção foram comparados com os tempos de retenção da mistura dos 37 padrões externos de ésteres metílicos da Sigma. Podem ser observados vinte picos de diferentes intensidades e com tempos de retenção variando na faixa de 3,8 a 25,8 min.

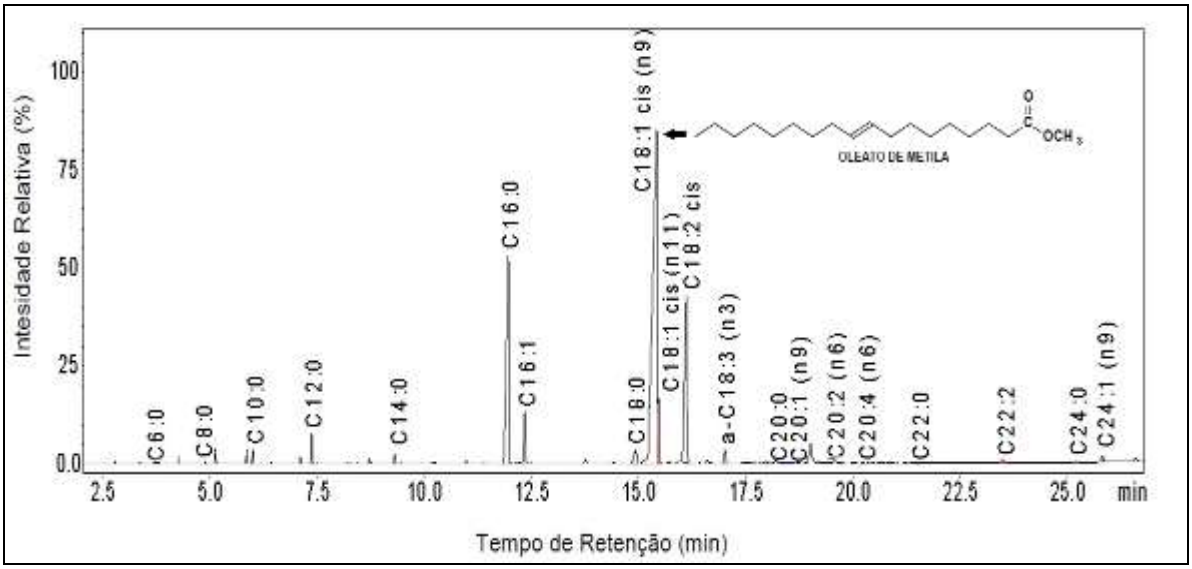

Figura 5.15. Cromatograma representativo dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no óleo da polpa de macaúba obtido pelo método de Hartman e Lago.

O pico mais intenso, com tempo de retenção de aproximadamente 15,4 min., é atribuído ao ácido oléico (18:1 cis-n9), confirmando sua predominância em relação aos demais ácidos graxos como se mostra na Tabela 5.5, conforme já tinha sido reportado na literatura por Silva (2009) e Munhoz (2011). Observa-se também a predominância do ácido graxo saturado palmitato ($C_{16:0}$) e do ácido graxo poli-insaturado linoleato ($C_{18:2}$). Uma vez que a estabilidade oxidativa é menor quando existe uma maior quantidade de ácidos graxos insaturados (AGI), isso indica que o biodiesel de macaúba não deve possuir boa estabilidade a oxidação. Além disso, o tamanho e o número de instaurações da cadeia carbônica são fatores determinantes de algumas outras propriedades do biodiesel. Como exemplo, o aumento no número de instaurações ocasiona uma diminuição dos valores do calor de combustão (medida do conteúdo energético), do número de cetano e dos pontos de fusão e ebulição. Entretanto, uma cadeia mais insaturada eleva a fluidez (parâmetro relacionado com a viscosidade e a cristalização) do combustível (CHAVES, 2008).

Tabela 5.5. Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de macaúba em porcentual relativo ao total de ácidos graxos*.

Tempo de retenção	Éster metílico de ácido graxo (EMAG)		Porcentagem de área relativa (área do EMAG / área total)	Fator de conversão EMAG para ácido graxo (F_{CEA})	Porcentagem de área relativa (área do ácido graxo/ área total) **
3,8	Hexanoato	C6:0	0,02 ± 0,05	1.120	0,01 ± 0,05
4,9	Caprilato	C8:0	0,10 ± 0,03	1.097	0,09 ± 0,03
6,0	Decanoato	C10:0	0,50 ± 0,01	1.081	0,46 ± 0,01
7,4	Laurato	C12:0	1,17 ± 0,02	1.070	1,10 ± 0,02
9,3	Miristato	C14:0	0,46 ± 0,01	1.062	0,44 ± 0,01
12,0	**Palmitato**	**C16:0**	**18,8 ± 0,01**	**1.055**	**17,8 ± 0,01**
12,3	Palmitoleato	C16:1	2,93 ± 0,02	1.055	2,78 ± 0,02
15,0	Estearato	C18:0	1,50 ± 0,01	1.049	1,43 ± 0,01
15,4	**Oleato**	**C18:1-cis (n9)**	**53,7 ± 0,01**	**1.050**	**52,2 ± 0,01**
15,5	Vaccênoato	C18:1-cis (n11)	3,10 ± 0,01	1.050	2,96 ± 0,01
16,1	**Linoleato**	**C18:2-cis (n6)**	**15,4 ± 0,01**	**1.057**	**14,6 ± 0,01**
17,0	α-Linolenato	a-C18:3 (n3)	0,92 ± 0,01	1.050	0,88 ± 0,01
18,0	Araquidato	C20:0	0,11 ± 0,02	1.045	0,11 ± 0,02
18,4	Gadoleato	C20:1 (n9)	0,07 ± 0,01	1.045	0,07 ± 0,01
19,2	Eicosadienoato	C20:2 (n6)	0,11 ± 0,02	1.045	0,11 ± 0,02
20,2	Araquidonato	C20:4 (n6)	0,01 ± 0,01	1.046	0,01 ± 0,01
21,5	Behenato	C22:0	0,06 ± 0,01	1.041	0,06 ± 0,01
23,5	Docosadienoato	C22:2 (n6)	0,34 ± 0,02	1.042	0,33 ± 0,02
25,2	Lignocerato	C24:0	0,07 ± 0,02	1.038	0,07 ± 0,02
25,8	Nervonato	C24:1 (n9)	0,57 ± 0,01	1.038	0,57 ± 0,01
				Saturados	**19,23**
				Monoinsaturados	***57,94***
				Poli-insaturados	***14,6***
				Outros	***8,23***

*Resultados expressos como média ± desvio padrão de duas repetições.
** Valores abaixo de 1% foram considerados traços.

5.2.3 Análise espectroscópica na região do IV do óleo de macaúba

A Figura 5.16 ilustra o espectro infravermelho do óleo de macaúba e apresentam bandas de absorção características aos grupos funcionais (SILVERSTAIN et al., 2002) e na Tabela 5.6 são apresentados os valores das bandas de absorção, relacionados aos respectivos grupos funcionais característicos desse óleo.

As absorções que aparecem entre 2925 e 2854 cm^{-1} originam-se das vibrações de estiramentos assimétrico (ν_{as} CH_2) e simétrico (ν_s CH_2) do grupo metileno. A absorção intensa em 1745 cm^{-1} refere-se ao grupo carbonila (C=O) dos triacilglicerídeos. Também, as sinales em 1711 e 943 cm^{-1} são condizentes com a presença de um grupo carboxílico. Em 1466 cm^{-1} a absorção pode ser atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno. O sinal em 1378 cm^{-1} a absorção com intensidade fraca é referente à deformação angular

simétrica C-H do grupo metila (CH_3). Em 1166 cm^{-1} aparece um sinal largo e relativamente intenso, característico da deformação axial do grupo funcional (C – O – C), e em 723 cm^{-1} tem a banda associada às deformações fora do plano dos grupos CH_2.

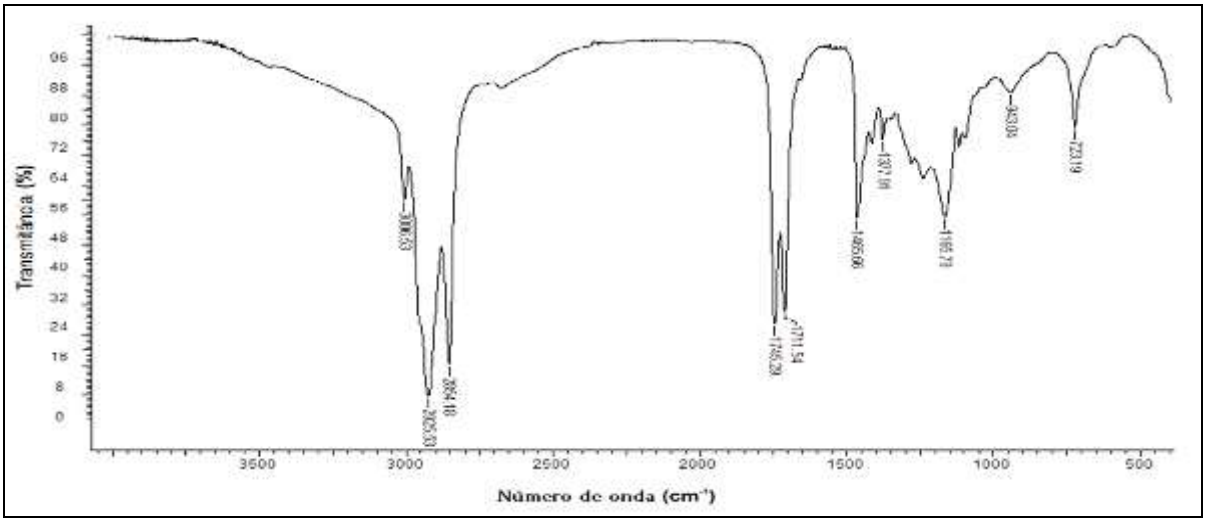

Figura 5.16. Espectro infravermelho do óleo de macaúba.

Tabela 5.6. Valores de absorção no infravermelho do óleo de macaúba.

Banda (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição
2925	Muito forte	ν_{as} CH_2
2854	Muito forte	ν_s CH_2
1745	Forte	ν_{as} C=O
1465	Média	δ_s CH_2
1378	Fraca	δ_s CH
1166	Média	ν_{as} C-O
723	Média	ρ CH_2

5.2.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN -^{1}H) do óleo de macaúba

A Figura 5.17 ilustra o espectro de RMN ^{1}H do óleo de macaúba. Pode-se observar a presença dos sinais característicos dos triacilglicerídeos, no intervalo de 4,0 a 4,4 ppm, representados por dois duplo-dubletes correspondentes aos hidrogênios do grupo H2C- do glicerol, e próximo a 5,3 ppm, correspondente aos multipletes atribuídos ao hidrogênio HC- do glicerol e aos hidrogênios dos carbonos olefínicos dos triacilglicerídeos. Observam-se também os sinais dos hidrogênios dos grupos metilênicos –CH2- nos carbonos α à carbonila em 2,3 ppm, dos hidrogênios metilênicos –CH2-C= vizinhos aos carbonos insaturados da cadeia linear próximos a 2 ppm e dos hidrogênios de –CH2- da cadeia linear em 1,3 ppm. O

tripleto próximo a 0,9 ppm corresponde aos hidrogênios de H3C- terminais das cadeias dos triacilglicerídeos (SKOOG et al., 2002).

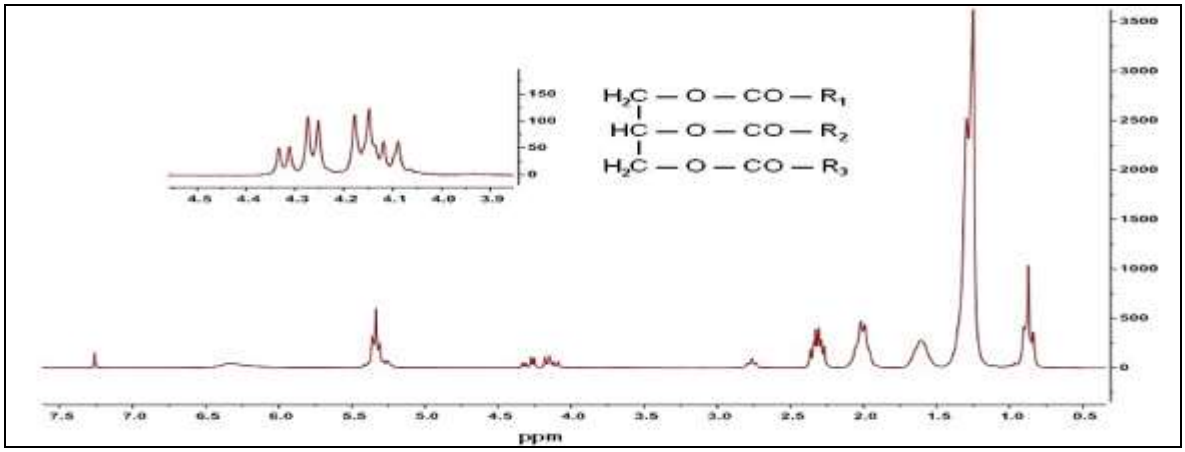

Figura 5.17. Espectro de RMN ^{1}H do óleo de macaúba.

5.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA

A massa molar média calculada para o óleo de macauba foi de 821, 72 g mol^{-1} e a massa molar media corrigida foi de 808,27 g mol^{-1}, considerando a acidez do óleo de macaúba em termos de ácidos graxos livres de 35,4%.

Assim, estima-se que somente estão disponíveis 808,27 g de triglicerídeos do óleo de macaúba para participar na reação de hidrólise. Deste modo, para o cálculo da razão molar água:óleo incluído no planejamento experimental para a reação de hidrólise foi considerado esse valor.

5.3.1 Reação de Hidrólise: Planejamento Composto Central

Para o estudo do efeito de 3 fatores (razão água:óleo, teor de catalisador e temperatura), o planejamento de dois níveis exigiu a realização de 2 x 2 x 2 = 2^3 = 8 ensaios diferentes mais 6 pontos axiais e 6 ensaios no ponto central, totalizando em 20 experimentos, pois a curvatura do modelo foi significativa para ambos os catalisadores, havendo então a necessidade do estudo de termos quadráticos no modelo, como já tinha sido sugerido por Lima (2007) nos estudos de hidroesterificação catalítica para a produção de biodiesel a partir do óleo de soja e da mamona. Cada um desses experimentos, em que o sistema foi submetido a um conjunto de níveis definido, foi um ensaio experimental.

Desta forma, promoveu-se a reação de hidrólise do óleo de macaúba para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores obtidos no planejamento, conforme a matriz ilustrada na Tabela 5.7 e na Tabela 5.8 e registrou-se a resposta observada de conversão em ácidos de graxos para a zeólita H-USY (CBV760) e a nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), respectivamente.

Tabela 5.7. Matriz de Planejamento Composto Central para a hidrólise de óleo de macaúba utilizando-se a zeólita H-USY (CBV760).

Ensaio	*Variáveis Independentes*						*Variável Dependente*	Índice de acidez†
	Codificadas			Reais*			Conversão ácidos graxos (%)	(mg KOH.g^{-1})
	X_1	X_2	X_3	T	C	RM		
1	-1	-1	-1	182	5	6	31,38	116,64 ± 0,33
2	-1	-1	+1	182	5	12	24,36	108,32 ± 0,17
3	+1	-1	-1	270	5	6	45,14	132,97 ± 0,24
4	+1	-1	+1	270	5	12	64,30	155,69 ± 0,23
5	-1	+1	-1	182	19	6	32,72	118,23 ± 0,22
6	-1	+1	+1	182	19	12	28,10	112,75 ± 0,13
7	+1	+1	-1	270	19	6	70,26	162,76 ± 0,18
8	+1	+1	+1	270	19	12	80,12	174,46 ± 0,25
9	-1,68	0	0	152	12	9	37,16	123,50 ± 0,02
10	**+1,68**	**0**	**0**	**300**	**12**	**9**	**83,62**	178,61 ± 0,13
11	0	-1,68	0	226	0	9	55,20	144,90 ± 0,28
12	0	+1,68	0	226	24	9	71,82	164,61 ± 0,21
13	0	0	-1,68	226	12	4	31,39	116,65 ± 0,12
14	0	0	+1,68	226	12	14	55,.45	145,19 ± 0,21
15	0	0	0	226	12	9	51,53	140,54 ± 0,07
16	0	0	0	226	12	9	50,46	139,28 ± 0,10
17	0	0	0	226	12	9	49,33	137,94 ± 0,06
18	0	0	0	226	12	9	51,37	140,36 ± 0,12
19	0	0	0	226	12	9	50,60	139,44 ± 0,09
20	0	0	0	226	12	9	51,02	139,94 ± 0,04

*** T** = Temperatura (ºC); **C** = Catalisador (% m/m) e **RM** = razão molar água:óleo

† Valores obtidos da média ± desvio padrão de três repetições.

Os valores calculados de todos os efeitos principais, suas interações e erro padrão para os ácidos graxos do óleo de macaúba em função da conversão (%) de ácidos graxos estão apresentados na Tabela 5.9 e na Tabela 5.10.

As conversões foram estimadas utilizando o índice de acidez do ácido oleico (branco) de 198,04 mg KOH g^{-1} (valor obtido experimentalmente) e o índice de acidez do óleo de macaúba de 79,6 mg KOH g^{-1} (conforme caracterização físico-química do item 5.2.1).

Tabela 5.8. Matriz de Planejamento Composto Central para a hidrólise de óleo de macaúba utilizando-se a nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5).

Ensaio	*Variáveis Independentes*						*Variável Dependente*	Índice de acidez†
	Codificadas			Reais*			Conversão ácidos graxos (%)	(mg KOH.g^{-1})
	X_1	X_2	X_3	T	C	RM		
1	-1	-1	-1	182	5	6	26,51	110,87 ± 0,15
2	-1	-1	+1	182	5	12	33,62	119,30 ± 0,08
3	+1	-1	-1	270	5	6	36,60	122,84 ± 0,20
4	+1	-1	+1	270	5	12	53,98	143,45 ± 0,18
5	-1	+1	-1	182	19	6	26,98	111,42 ± 0,09
6	-1	+1	+1	182	19	12	26,49	110,84 ± 0,30
7	+1	+1	-1	270	19	6	63,72	155,01 ± 0,26
8	+1	+1	+1	270	19	12	79,30	173,48 ± 0,17
9	-1,68	0	0	152	12	9	14,49	96,61 ± 0,13
10	**+1,68**	**0**	**0**	**300**	**12**	**9**	**85,04**	180,30 ± 0,24
11	0	-1,68	0	226	0	9	53,95	144,90 ± 0,16
12	0	+1,68	0	226	24	9	49,27	137,87 ± 0,08
13	0	0	-1,68	226	12	4	34,81	120,71 ± 0,11
14	0	0	+1,68	226	12	14	49,51	138,15 ± 0,33
15	0	0	0	226	12	9	50,44	139,25 ± 0,05
16	0	0	0	226	12	9	49,98	138,71 ± 0,12
17	0	0	0	226	12	9	50,89	139,78 ± 0,09
18	0	0	0	226	12	9	49,76	138,44 ± 0,08
19	0	0	0	226	12	9	51,53	140,54 ± 0,04
20	0	0	0	226	12	9	52,71	141,95 ± 0,03

*** T** = Temperatura (ºC); **C** = Catalisador (% m/m) e **RM** = razão molar água:óleo

† Valores obtidos da média ± desvio padrão de três repetições.

Tabela 5.9. Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para a conversão (%) de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se a zeólita CBV760 (Catalisador 1).

	Valores dos efeitos	Desvio padrão	t* (5)	Valor p**
Média	50,02	0,33	153,21	0,00000
Efeitos principais‡				
X_1: Temperatura (L)	18,18	0,43	42,11	0,00000
X_1: Temperatura (Q)	3,375	0,42	8,02	0,00049
X_2: Catalisador (L)	24,57	0,43	56,73	0,00000
X_2: Catalisador (Q)	5,587	0,42	13,27	0,00004
X_3: Razão água:óleo (L)	9,992	0,43	23,12	0,00000
X_3: Razão água:óleo (Q)	- 7,889	0,43	-18,92	0,00001
Interações				
X_1X_2 (L)	8,9650	0,56	15,89	0,00002
X_2X_3 (L)	8,5581	0,56	15,23	0,00002

t* = valor de influência no processo (estatística do teste).
p** = probabilidade de significância do teste t, a 5 graus de liberdade.
‡ termos lineares associados à letra L e os termos quadráticos com Q.

Uma vez que a intenção do planejamento experimental foi detectar a importância relativa dos efeitos e verificar a possibilidade de eliminar os fatores que não sejam

estatisticamente relevantes, os efeitos e as interações das variáveis que não apresentaram significância de 95% na conversão de ácidos graxos foram desprezados do estudo, mantendo somente os efeitos significativos e marginalmente significativos. Assim, os fatores desprezados no modelo são incorporados na falta de ajuste do modelo.

Tabela 5.10. Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para a conversão (%) de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se o nióbia fosfatada (Catalisador 2).

	Valores dos efeitos	Desvio padrão	t* (5)	Valor p**
Média	50,50	0,38	132,82	0,00000
Efeitos principais‡				
X_1: Temperatura (L)	24,08	0,59	40,52	0,00000
X_1: Temperatura (Q)	-2,462	0,58	- 4,28	0,00788
X_2: Catalisador (L)	16,42	0,59	27,63	0,00000
X_3: Razão água:óleo (L)	9,417	0,59	15,85	0,00001
X_3: Razão água:óleo (Q)	-7,840	0,58	-13,62	0,00004
Interações				
X_1X_2 (L)	14,78	0,78	19,03	0,00001
X_1X_3 (L)	-2,351	0.78	-3,01	0,02920
X_2X_3 (L)	6.585	0.78	8,48	0,00038

t* = valor de influência no processo (estatística do teste).
p** = probabilidade de significância do teste t, a 5 graus de liberdade.
‡ termos lineares associados à letra L e os termos quadráticos com Q.

5.3.1.1 Análise da conversão de ácidos graxos

De acordo com os valores na Tabela 5.9 para o catalisador zeólita H-USY (CBV760) todos os efeitos e as interações dos fatores, com exceção da interação X_1X_3, são estatisticamente significativos a 95 %, pois apresentaram valores de p menores que 0,05. Da mesma forma na Tabela 5.10, observa-se que para o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), todos os efeitos e todas as interações, com exceção do termo quadrático da quantidade de catalisador, foram também estatisticamente significativos a 95 %.

O Gráfico de Pareto confirma em forma gráfica quais os efeitos que são mais relevantes e os valores observados nesse gráfico podem ser calculados para cada variável e interação entre as mesmas

O gráfico de Pareto (Figura 5.18) obtido a partir do planejamento experimental, para a conversão (%) dos ácidos graxos, onde o efeito é tão significativo quanto mais à direita da linha vermelha ele estiver, mostra também os efeitos das interações das variáveis. O cálculo dos efeitos lineares e quadráticos indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatisticamente. As variáveis que apresentaram valores positivos indicam que o aumento de seus níveis proporciona uma maior conversão (%), e os valores negativos de forma inversa.

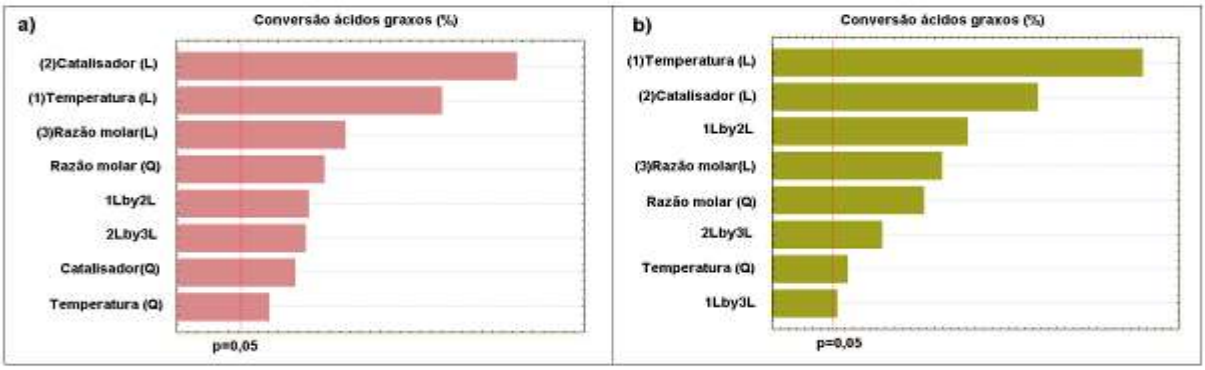

Figura 5.18. Gráfico de Pareto para a conversão de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se os catalisadores (a) zeólita CBV760 e (b) H_3PO_4/Nb_2O_5.

Segundo o gráfico, para o catalisador zeólita H-USY (CBV760) a variável que mais interfere na conversão de ácidos graxos é a concentração de catalisador, e para a nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) é a temperatura. Essas variáveis influenciam no processo de produção de ácidos graxos de óleo de macaúba e isso ocorre de forma positiva, ou seja, quanto maior a concentração do catalisador zeólita CBV760 na reação de hidrólise, maior é a conversão de ácidos graxos. Entretanto, para o catalisador H_3PO_4/Nb_2O_5 a conversão de ácidos graxos é aumentada quando a temperatura do processo de hidrólise é maior.

Os resultados expressos para cada combinação de níveis na matriz de planejamento para os ácidos graxos do óleo de macaúba também foram submetidos à análise de regressão a fim de se obter os coeficientes para cada uma das variáveis. Os coeficientes de regressão das variáveis originais e suas interações são apresentados na Tabela 5.11 para o catalisador zeólita CBV760 e na Tabela 5.12 para a nióbia fosfatada, respectivamente.

Tabela 5.11. Coeficientes de Regressão para a conversão (%) de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se a zeólita CBV760 (Catalisador 1).

	Coeficientes de Regressão	Desvio padrão	t*(5)	Valor p**
Média	56,88	6,46	8,82	0,00031
Efeitos principais‡				
X_1: Temperatura (L)	-0,362	0,05	-7,16	0,00083
X_1: Temperatura (Q)	0,001	0,00	8,03	0,00049
X_2: Catalisador (L)	-4,386	0,25	-17,29	0,00001
X_2: Catalisador (Q)	0,057	0,00	13,28	0,00004
X_3: Razão água:óleo (L)	4,806	0,33	14,53	0,00003
X_3: Razão água:óleo (Q)	-0,322	0,02	-18,92	0,00001
Interações				
X_1X_2 (L)	0,015	0,00	15,89	0,00002
X_2X_3 (L)	0,175	0,01	15,23	0,00002

t* = valor de influência no processo (estatística do teste).
p** = probabilidade de significância do teste t, a 5 graus de liberdade.
‡ termos lineares associados à letra L e os termos quadráticos com Q.

Tabela 5.12. Coeficientes de Regressão para a conversão (%) de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se o nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5 (Catalisador 2).

	Coeficientes de Regressão	Desvio padrão	t* (5)	Valor p**
Média	-43,43	10,89	-3,99	0,01044
Efeitos principais‡				
X_1: Temperatura (L)	0,353	0,08	4,77	0,00502
X_1: Temperatura (Q)	-0,001	0,00	-4,28	0,00788
X_2: Catalisador (L)	-5,659	0,33	-17,01	0,00001
X_3: Razão água:óleo (L)	9,540	0,91	610,46	0,00014
X_3: Razão água:óleo (Q)	-0,436	0,03	-13,62	0,00004
Interações				
X_1X_2 (L)	0,024	0,00	19,03	0,00001
X_1X_3 (L)	-0,009	0,00	-3,03	0,02920
X_2X_3 (L)	0,157	0,02	8,48	0,00038

t* = valor de influência no processo (estatística do teste).
p** = probabilidade de significância do teste t, a 5 graus de liberdade.
‡ termos lineares associados à letra L e os termos quadráticos com Q.

Nota-se que as variáveis e as interações foram estatisticamente significativas, pois apresentaram valores de $p < 0,05$. Isto porque somente foram considerados os fatores significativos, ou seja, aqueles que tiveram influência na variável resposta. As tabelas da Analise de Variância (ANOVA), para avaliar a qualidade do ajuste do modelo, para ambos os catalisadores, são apresentadas na Tabela 5.13 e na Tabela 5.14.

Tabela 5.13. Análise de variância do modelo conversão de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se a zeólita CBV760 (Catalisador 1).

Fator	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor F		p*
				Calculado	Tabelado	
X_1: Temperatura (L)	1128,72	1	1128,72	1773,22	-	0,00000
X_1: Temperatura (Q)	41,00	1	41,00	64,41	-	0,00049
X_2: Catalisador (L)	2048,45	1	2048,45	3218,12	-	0,00000
X_2: Catalisador (Q)	112,13	1	112,13	176,15	-	0,00004
X_3: Razão água:óleo (L)	340,41	1	340,41	534,79	-	0,00000
X_3: Razão água:óleo (Q)	227,92	1	227,92	358,06	-	0,00001
X_1X_2 (L)	160,74	1	160,74	252,53	-	0,00002
X_2X_3 (L)	147,72	1	147,72	232,07	-	0,00002
Regressão (R)	4286,92	8	535,88	**4,87**	**2,95**	-
Resíduos (r)	1210,08	11	110,08	-	-	-
Falta de ajuste (FA)	1206,89	6	201,15	**316,01**	**4,95**	0,00000
Erro puro (EP)	3,18	5	0,64	-	-	-
Total	5497,00	19				
R^2	0,78					

p* = probabilidade estatisticamente significativa em nível de 5% de probabilidade.

Pelo Teste F observou-se que as análises dos modelos de regressão foram significativas, visto que os valores calculados de $F(MQ_R/ MQ_r)$, são maiores que o F tabelado, ou seja, $F_{cal} > F_{tab}$ não havendo necessidade de um novo ajuste no modelo.

Tabela 5.14. Análise de variância do modelo conversão de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se o nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5 (Catalisador 2).

Fator	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor F		p*
				Calculado	Tabelado	
X_1: Temperatura (L)	1979,77	1	1979,77	1641,78	-	0,00000
X_1: Temperatura (Q)	22,07	1	22,07	18,30	-	0,00788
X_2: Catalisador (L)	920,63	1	920,63	763,46	-	0,00000
X_3: Razão água:óleo (L)	302,76	1	302,76	251,07	-	0,00002
X_3: Razão água:óleo (Q)	223,66	1	223,66	185,47	-	0,00004
X_1X_2 (L)	436,60	1	436,60	362,06	-	0,00001
X_1X_3 (L)	11,05	1	11,05	9,159	-	0,02920
X_2X_3 (L)	86,72	1	86,72	71,92	-	0,00038
Regressão (R)	3965,48	8	495,69	**3,14**	**2,95**	-
Resíduos (r)	1736,45	11	157,86	-	-	-
Falta de ajuste (FA)	1730,42	6	288,40	**239,17**	**4,95**	0,00001
Erro puro (EP)	6,03	5	1,21	-	-	-
Total	5708,93	19				
R^2	0,70					

p* = probabilidade estatisticamente significativa em nível de 5% de probabilidade.

Para o modelo em estudo o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,78 para a zeólita H-USY (CBV760) e 0,70 para a nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), isto é, 78% e 70% das variações na conversão (%) de ácidos graxos podem ser explicados pelo modelo ajustado. Pode-se dizer também que o modelo de regressão é significativo e pode ser utilizada para fins aproximados, desde que esteja limitado à faixa experimental.

Para avaliar a adequabilidade (qualidade) do ajuste realizado, também se verificou se as hipóteses de normalidade dos resíduos são satisfeitas, conforme mostrado na Figura 5.19. Analisando os gráficos da Figura 5.19, pode-se concluir que os resíduos do modelo ajustado seguem distribuição normal, pois, observa-se que os pontos se aproximam da reta.

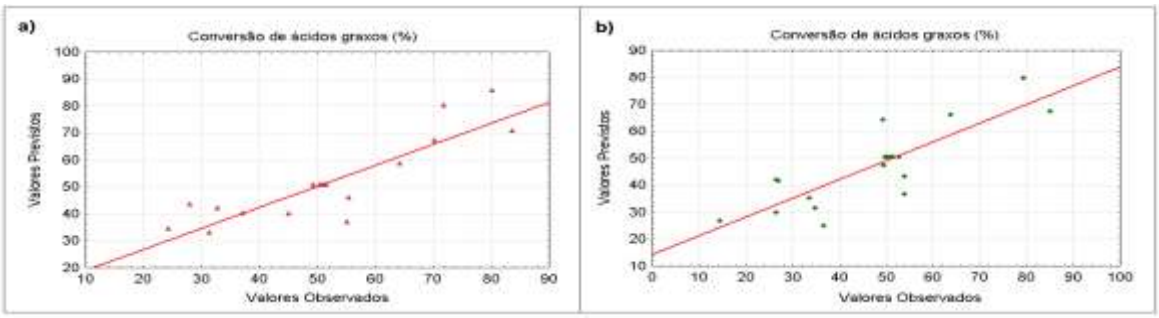

Figura 5.19. Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a conversão de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se os catalisadores (a) zeólita CBV760 e (b) nióbia fosfatada.

As equações de regressão linear múltipla ajustada, obtidas através dos valores dos coeficientes de regressão calculados para as conversões obtidas nas reações de hidrólise do

óleo de macaúba para ambos os catalisadores, apenas na região específica experimental, são apresentados na Tabela 5.15. Os coeficientes negativos obtidos explicam a redução da conversão de ácidos graxos.

Tabela 5.15. Equações de regressão para as reações de hidrólises do óleo de macaúba.

Catalisador	**Reação de Hidrólise** **Equação de Regressão**
Zeólita H-USY (CBV760)	$AG = 56,88-0,37(T)-4,39(C)+4,81(RM)+0,001(T^2)+0,06(C^2)-0,32(RM^2)+0,02(T\cdot C)+0,18(C\cdot RM)$
Nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5)	$AG = -43,43-0,36(T)-5,66(C)+9,54(RM)+0,001(T^2)-0,44(RM^2)+0,02(T\cdot C)-0,01(T\cdot RM)+0,16(C\cdot RM)$

AG: Ácidos graxos

A superfície de resposta, que permite a definição das condições mais adequadas que maximizam a resposta, foi utilizada para definir as faixas ótimas operacionais para o processo de produção de ácidos graxos do óleo de macaúba, em função da conversão (%). Como todas as variáveis estudadas apresentaram influência no processo de conversão de ácidos graxos, plotou-se as curvas de contorno com suas respectivas superfícies de respostas da conversão (%) de ácidos graxos em função de duas variáveis, para observação das melhores faixas de respostas, conforme a seguir. A inclinação da curva permite a avaliação do efeito da variável sobre a conversão.

- **Curvas de contorno e superfícies de resposta para a zeólita CBV760**

Nas curvas de contorno e superfícies de resposta, os valores de conversão (%) de ácidos graxos do óleo de macaúba obtidos com 24% de catalisador zeólita CBV760 e razão molar água:óleo de 9:1 resultam em conversões acima de 80% (Figura 5.20a).

No estudo da interação dos fatores catalisador versus temperatura, ilustrados na Figura 5.20b, observou-se uma máxima conversão (acima de 90%) da combinação de temperatura de 300°C e 24% de catalisador zeólita CBV760. A Figura 5.20c que se refere à interação da temperatura versus razão molar água:óleo, ilustra que a conversão de ácidos graxos acima de 70% ocorre em temperaturas superiores a 300ºC e razão molar água:óleo de 9:1.

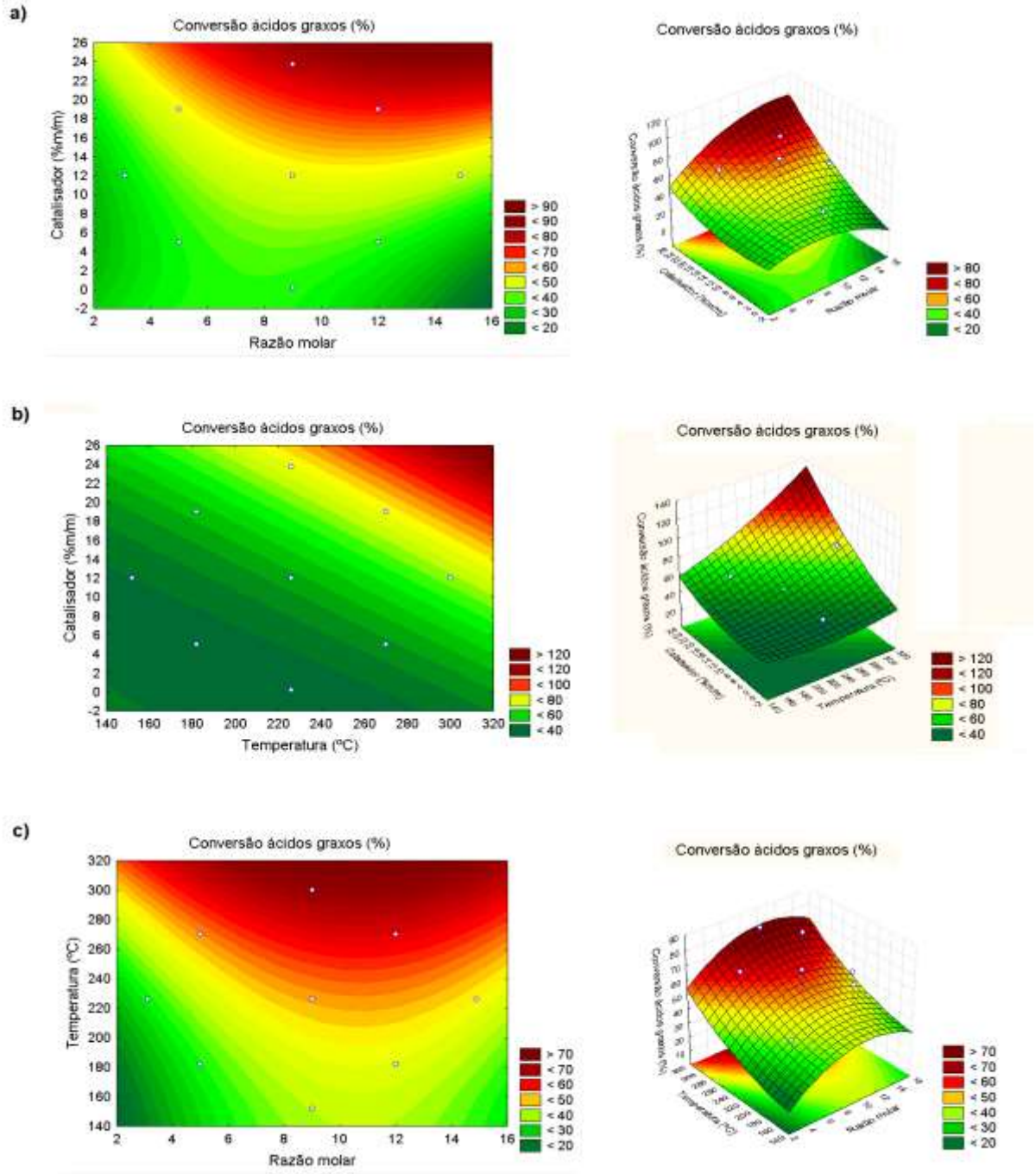

Figura 5.20. Superfícies de respostas e curvas de contorno em função da conversão de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se a zeólita CBV760, para (a) Catalisador e Razão Molar água:óleo; (b) Catalisador e Temperatura; e (c) Temperatura e Razão Molar água:óleo

- **Curvas de contorno e superfícies de resposta para a nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5)**

Nas curvas de contorno e superfícies de resposta, os valores de conversão (%) de ácidos graxos do óleo de macaúba obtidos com 24% de catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) e razão molar água:óleo 9:1, ilustrados na Figura 5.21a, resulta em conversão acima de 70%.

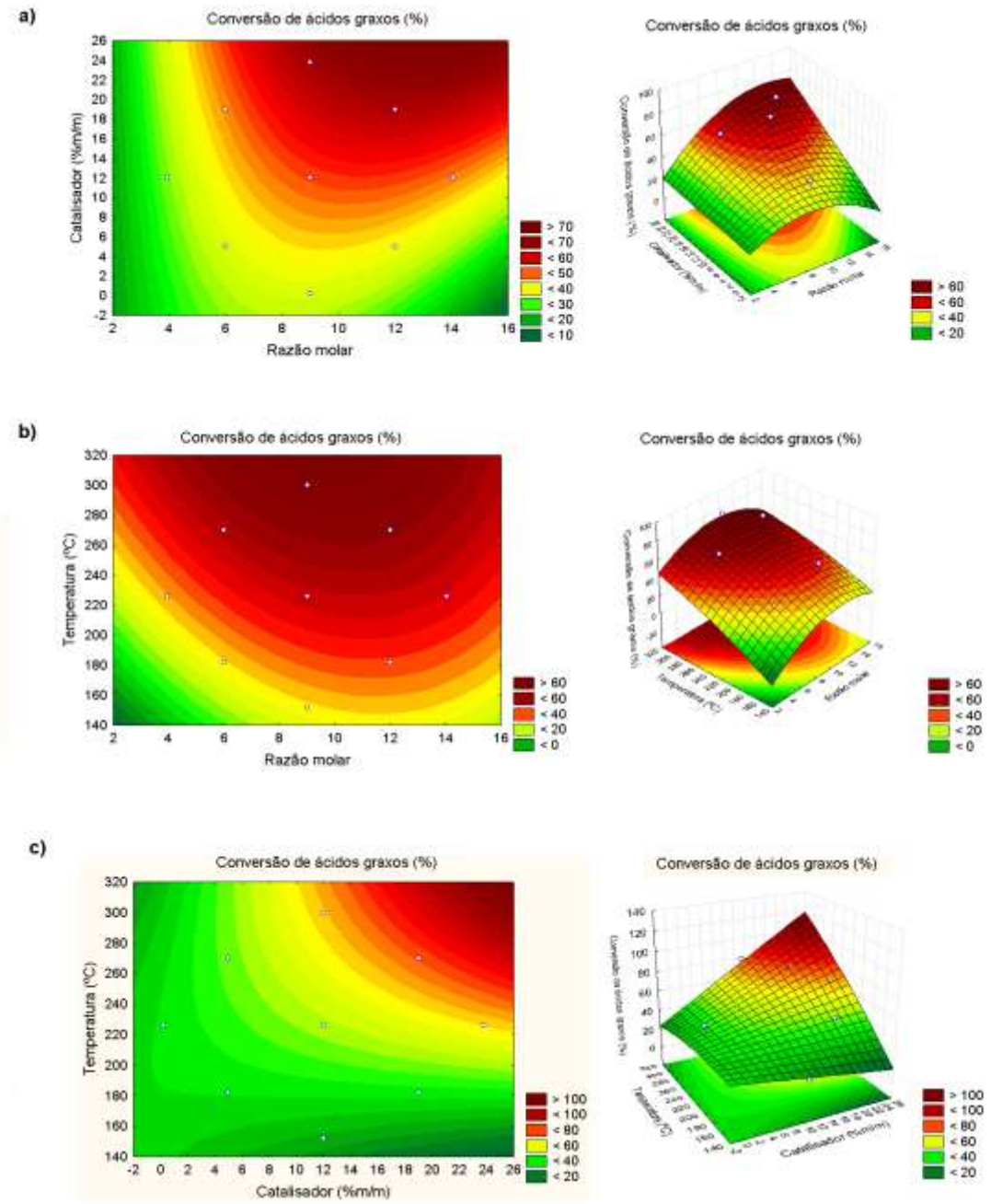

Figura 5.21. Superfícies de respostas e curvas de contorno em função da conversão de ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se o nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), para (a) Catalisador e Razão Molar água:óleo; (b) Temperatura e Razão Molar água:óleo; e (c) Temperatura e Catalisador.

Quanto a interação entre a temperatura versus razão molar água:óleo, Figura 5.21b, percebe-se que os valores de conversão acima de 60% são obtidos quando a temperatura é de 300 ºC e a razão molar água:óleo é de 9:1. A interação entre a temperatura e a concentração de catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) resulta também em um máximo de conversão de ácidos graxos (acima de 90%) quando a temperatura é de 300°C e a concentração de catalisador nióbia fosfatada é de 24%.

De acordo com os resultados as maiores conversões (%) de ácidos graxos são obtidas, para ambos os catalisadores, quando utilizado os níveis superiores das variáveis temperatura e teor de catalisador, e o ponto central da variável razão molar água:óleo. Aliás, quando se utiliza maiores temperaturas e maior concentração de catalisador os rendimentos são maiores. Contudo, aumentar os níveis desses fatores, para obter um ponto de ótimo na superfície de resposta (ponto de inflexão), não foi possível porque condições acima das impostas neste estudo para as variáveis temperatura e concentração de catalisador não poderiam ser utilizadas num processo industrial de hidrolise por motivos econômicos e energéticos.

Deste modo, considerou-se que a maior conversão (%) de ácidos graxos na hidrólise do óleo de macaúba, é obtida quando se utiliza as seguintes faixas condicionais: razão molar água: óleo de 9:1, 24% de catalisador e temperatura de 300 ºC.

5.3.2 Reação de Esterificação: Planejamento fatorial e Composto Central

Para o estudo do efeito de 3 fatores (razão metanol: ácido graxo, teor de catalisador e temperatura), foi realizado o planejamento de dois níveis 2^3 e 3 ensaios no ponto central, para o catalisador zeólita H-USY (CBV760), pois a curvatura não foi importante, implicando dizer que não existem evidencias de outros termos, pelo menos na região observada (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Já para o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) foi realizado o planejamento de dois níveis 2^3, mais 6 pontos axiais e 6 ensaios no ponto central uma vez que, para os níveis observados, a curvatura foi relevante.

Cada um desses experimentos, em que o sistema foi submetido a um conjunto de níveis definido, foi um ensaio experimental. Desta forma, promoveu-se a esterificação de ácidos graxos do óleo de macaúba para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores obtidos no planejamento e registrou-se a resposta observada de teor de ésteres. Para todos os níveis observados, os valores de p acima de 0,05 foram desprezados.

5.3.2.1 Análise do teor de ésteres

Para o catalisador zeólita H-USY (CBV760), utilizou-se a matriz ilustrada na Tabela 5.16. Uma vez determinado o teor de ésteres, foi verificada a significância das variáveis, e as possíveis interações entre elas. Os valores calculados de todos os efeitos principais, suas

interações e erro padrão para os ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de macaúba em função do teor de ésteres (%) estão apresentados na Tabela 5.17.

Tabela 5.16. Matriz de Planejamento Fatorial para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se o catalisador zeólita H-USY (CBV760).

Ensaio	*Variáveis Independentes*						*Variável Dependente*	Índice de acidez
	Codificadas			Reais*			Teor de ésteres (%)†	(mg KOH g^{-1})
	X_1	X_2	X_3	T	C	RM		
1	-1	-1	-1	150	5	2.0	51,12 ± 0,02	26,56
2	-1	-1	+1	150	5	3.0	56,59 ± 0,03	18,63
3	+1	-1	-1	200	5	2.0	55,90 ± 0,01	19,63
4	+1	-1	+1	200	5	3.0	62,41 ± 0,01	18,79
5	-1	+1	-1	150	19	2.0	62,49 ± 0,04	17,19
6	**-1**	**+1**	**+1**	**150**	**19**	**3.0**	**87,62 ± 0,02**	6,36
7	+1	+1	-1	200	19	2.0	52,46 ± 0,01	24,61
8	+1	+1	+1	200	19	3.0	54,77 ± 0,03	21,26
9	0	0	0	175	12	2.5	67,89 ± 0,04	12,24
10	0	0	0	175	12	2.5	63,65 ± 0,01	13,90
11	0	0	0	175	12	2.5	63,42 ± 0,02	12,37

*** T** = Temperatura (ºC); **C** = Catalisador (% m/m) e **RM** = razão molar metanol:ácido graxo

† Valores obtidos da média ± desvio padrão de duas repetições.

Tabela 5.17. Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para o teor de ésteres (%) de biodiesel metílico do óleo de macaúba utilizando-se o zeólita CBV760 (catalisador 1).

	Valores dos efeitos	Desvio padrão	t* (2)	Valor p**
Média	60,42	0,89	67,90	0,00022
Curvatura	9,133	3,41	2,68	0,11559
Efeitos principais‡				
X_1: Temperatura (L)	-8,070	1,78	-4.53	0.04536
X_2: Catalisador (L)	7.830	1,78	4.40	0.04798
X_3: Razão metanol:ácido graxo (L)	9.855	1.78	5.54	0.03110
Interações				
X_1X_2 (L)	-13.37	1.78	-7.51	0.01726
X_1X_3 (L)	-5.445	1,78	-3.06	0.09229
X_2X_3 (L)	3.865	1,78	2.17	0.16203
$X_1X_2X_3$ (L)	-5.965	1,78	-3.35	0.07866

t* = valor de influência no processo (estatística do teste).
p** = probabilidade de significância do teste t, a 2 graus de liberdade.
‡ termos lineares associados à letra L.

Na Tabela 5.17 observa-se que para os experimentos de esterificação utilizando-se o catalisador zeólita H-USY (CBV760) a curvatura não foi importante. Os resultados também indicam que os efeitos temperatura (X1), quantidade de catalisador (X2), razão molar metanol:ácido graxo (X3) e o efeito de interação entre X1X2 foram estatisticamente

significativos. Os efeitos de interação entre X1X3 e X1X2X3 foram considerados no modelo por serem marginalmente significativos (0,05<p< 0,1) ao limite de confiança de 95%. Observa-se também que o efeito que apresentou maior influência na esterificação dos ácidos graxos de óleo de macaúba com a zeólita H-USY (CBV760) foi o efeito de interação entre a temperatura e a quantidade de catalisador (X1X2). Entretanto, essa influencia é negativa, isto é, elevando-se a interação da temperatura e concentração de catalisador simultaneamente o teor de ésteres diminui, porque provavelmente a elevadas temperaturas a deposição de material carbonáceo (coque) na superfície interna e externa do catalisador, impede o acesso aos sítios ativos, sendo esta a principal causa de desativação das zeólitas (RANGEL et al., 2003).

Por outro lado, para o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), utilizou-se a matriz ilustrada na Tabela 5.18. Os valores calculados de todos os efeitos principais, suas interações e erro padrão em função do teor de ésteres (%) estão apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.18. Matriz de Planejamento Composto Central para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de macaúba utilizando-se o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5).

Ensaio	Variáveis Independentes						Variável Dependente	Índice de acidez
	Codificadas			Reais*			Teor de ésteres (%)†	(mg KOH.g^{-1})
	X_1	X_2	X_3	T	C	RM		
1	-1	-1	-1	150	5	2.0	56,34 ± 0,01	21,51
2	-1	-1	+1	150	5	3.0	54,94 ± 0,01	18,22
3	+1	-1	-1	200	5	2.0	58,52 ± 0,03	16.19
4	+1	-1	+1	200	5	3.0	64,94 ± 0,02	14.08
5	-1	+1	-1	150	19	2.0	64,76 ± 0,04	14.74
6	-1	+1	+1	150	19	3.0	45,02 ± 0,01	26.28
7	+1	+1	-1	200	19	2.0	60,95 ± 0,01	17.40
8	+1	+1	+1	200	19	3.0	59,37 ± 0,03	17.64
9	-1,68	0	0	133	12	2.5	42,67 ± 0,01	28,16
10	**+1,68**	**0**	**0**	**217**	**12**	**2.5**	**85,65 ± 0,01**	6,98
11	0	-1,68	0	175	0	2.5	52,39 ± 0,02	19,04
12	0	+1,68	0	175	24	2.5	53,98 ± 0,04	21,32
13	0	0	-1,68	175	12	1.7	35,25 ± 0,05	33,11
14	0	0	+1,68	175	12	3.3	49,29 ± 0,04	23,06
15	0	0	0	175	12	2.5	49,61 ± 0,02	24,46
16	0	0	0	175	12	2.5	45,19 ± 0,03	26,96
17	0	0	0	175	12	2.5	43,70 ± 0,02	29,83
18	0	0	0	175	12	2.5	46,34 ± 0,01	24,74
19	0	0	0	175	12	2.5	45,65 ± 0,01	25,08
20	0	0	0	175	12	2.5	48,20 ± 0,02	21,16

*** T** = Temperatura (ºC); **C** = Catalisador (% m/m) e **RM** = razão molar metanol:ácido graxo.

† Valores obtidos da média ± desvio padrão de duas repetições.

Na Tabela 5.19 pode ser observado que, para os experimentos de esterificação utilizando-se o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), os efeitos da temperatura (X_1), linear e quadrático, do fator quantidade de catalisador (X_2), quadrático, e as interações entre X_1X_3 e entre X_2X_3, influenciaram significativamente, ao limite de confiança de 95%. Além disso, a análise mostrou que a temperatura foi o fator que mais influenciou a esterificação dos ácidos graxos de óleo de macaúba, e seu coeficiente positivo indica um aumento no percentual de ésteres, isto é, quando a temperatura é aumentada, a conversão também aumenta.

Tabela 5.19. Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para o teor de ésteres (%) de biodiesel metílico do óleo de macaúba utilizando-se a nióbia fosfatada (catalisador 2).

	Valores dos efeitos	Desvio padrão	t* (5)	Valor p**
Média	46,30	0,87	53,11	0,00000
Efeitos principais‡				
X_1: Temperatura (L)	13,91	1,16	12,03	0,00007
X_1: Temperatura (Q)	14,42	1,13	12,80	0,00005
X_2: Catalisador (L)	-0,288	1,16	-0,25	0,81338
X_2: Catalisador (Q)	6,659	1,13	5,91	0,00197
X_3: Razão metanol:ácido graxo (L)	1,071	1,16	0,93	0,39713
X_3: Razão metanol:ácido graxo (Q)	-1,060	1,13	-0,94	0,39005
Interações				
X_1X_2 (L)	-0,410	1,51	-0,27	0,79706
X_1X_3 (L)	6,495	1,51	4,30	0,00774
X_2X_3 (L)	-6,585	1,51	-4,36	0,00732

t* = valor de influência no processo (estatística do teste).
p** = probabilidade de significância do teste t, a 5 graus de liberdade.
‡ termos lineares associados à letra L e os termos quadráticos com Q.

Para representar e interpretar graficamente os efeitos principais e de interação obteve-se o gráfico de Pareto (Figura 5.22), para ambos os catalisadores.

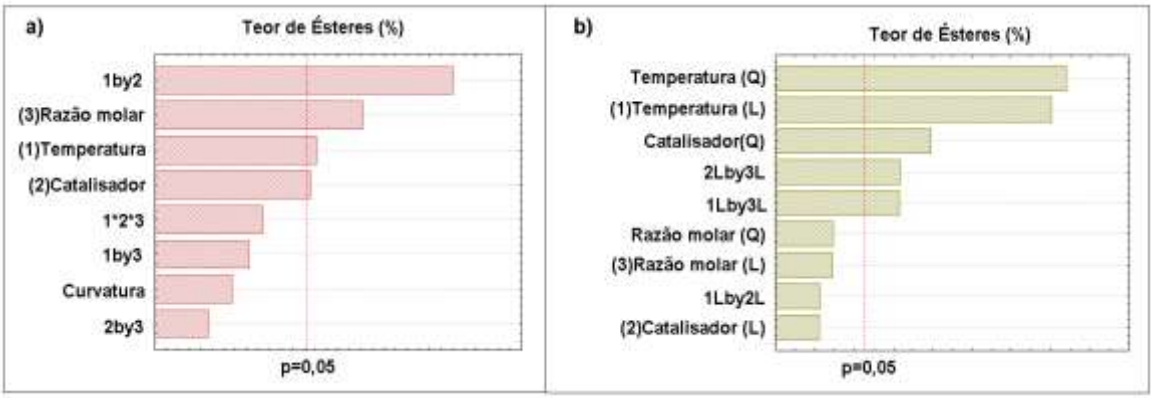

Figura 5.22. Gráfico de Pareto para o teor de ésteres do biodiesel metílico de macaúba utilizando-se os catalisadores (a) zeólita CBV760 e (b) H_3PO_4/Nb_2O_5.

O gráfico mostra claramente que a interação entre a temperatura e a quantidade de catalisador é a que mais produz efeito significativo no processo de produção de biodiesel metílico de macaúba para o catalisador zeólita H-USY (CBV760), e para o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) é a temperatura.

Os coeficientes de regressão das variáveis originais e suas interações obtidas pelo programa computacional estão apresentados na Tabela 5.20 e na Tabela 5.21.

Tabela 5.20. Coeficientes de regressão para o teor de ésteres de biodiesel metílico de macaúba utilizando-se a zeólita CBV760 (Catalisador 1).

	Coeficientes de Regressão	**Desvio padrão**	**t* (2)**	**Valor p****
Média	-117,0	33,85	-3,46	0,07452
Efeitos principais				
X_1: Temperatura (L)	0,914	0,20	4,66	0,04317
X_2: Catalisador (L)	7,244	0,90	8,06	0,01505
X_3: Razão metanol:ácido graxo (L)	47,97	12,59	3,81	0,06245
Interações				
X_1X_2 (L)	-0,044	0,01	-7,10	0,01926
X_1X_3 (L)	-0,247	0,07	-3,37	0,07798
$X_1X_2X_3$ (L)	0,002	0,00	1,68	0,23576

t* = valor de influência no processo (estatística do teste).
p** = probabilidade de significância do teste t, a 2 graus de liberdade.

Tabela 5.21. Coeficientes de regressão para o teor de ésteres de biodiesel metílico de macaúba utilizando-se a nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5 (Catalisador 2).

	Coeficientes de Regressão	**Desvio padrão**	**t* (5)**	**Valor p****
Média	366,5	27,48	13,34	0,00004
Efeitos principais				
X_1: Temperatura (L)	-3,965	0,32	-12,52	0,00006
X_1: Temperatura (Q)	0,012	0,00	13,05	0,00005
X_2: Catalisador (Q)	0,078	0,01	7,71	0,00059
Interações				
X_1X_3 (L)	0,061	0,01	6,46	0,00132
X_2X_3 (L)	-0,768	0,10	-7,64	0,00061

t* = valor de influência no processo (estatística do teste).
p** = probabilidade de significância do teste t, a 5 graus de liberdade.

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com um nível de confiança de 95% para $0,05 < p < 0,1$ e a avaliação da qualidade estatística do modelo foi determinada pelo teste de Fisher.

- **ANOVA para a zeólita H-USY (CBV760)**

Segundo a análise de variância da Tabela 5.22 para o modelo de teor de ésteres utilizando-se o catalisador zeólita H-USY (CBV760), o modelo de regressão foi significativo visto que o F_{cal} (9,88) é maior que o valor tabelado F_{tab} (8,89). Por outro lado, o valor calculado de $F(MQ_{FA}/MQ_{EP})$, é menor que o F tabelado, sendo assim, o modelo não precisaria de ajuste.

Tabela 5.22. Análise de Variância do modelo teor de ésteres de biodiesel metílico de macaúba utilizando-se a zeólita CBV760 (Catalisador 1).

Fator	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor F		p*
				Calculado	Tabelado	
X_1:Temperatura (L)	130,25	1	130,25	20,56	-	0,04536
X_2:Catalisador (L)	122,62	1	122,62	19,36	-	0,04798
X_3:Razão metanol:a.graxo(L)	194,24	1	194,242	30,666	-	0,03110
X_1X_2 (L)	357,51	1	357,512	56,436	-	0,01726
X_1X_3(L)	59,30	1	59,30	9,36		0,09229
$X_1X_2X_3$ (L)	71,16	1	71,16	11,236	-	0,07866
Regressão (R)	980,58	7	140,08	**9,88**	**8,89**	-
Resíduos (r)	42,55	3	14,18	-	-	-
Falta de ajuste (FA)	29,88	1	29,88	**4,72**	**18,51**	0,16203
Erro puro (EP)	12,67	2	6,33	-	-	-
Total	1023,13	10				
R^2	0,96					

p* = probabilidade estatisticamente significativa em nível de 5% de probabilidade.

- **ANOVA para a nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5)**

Na análise de variância da Tabela 5.23 para o modelo de teor de ésteres utilizando-se o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), observou-se que o modelo de regressão foi significativo, visto que o valor de F_{cal} (8,42) é maior que o F tabelado (2,96). Porém, o valor calculado de $F(MQ_{FA}/MQ_{EP})$ é superior ao valor de F tabelado, demonstrando assim que o modelo proposto precisaria de ajuste.

Tabela 5.23. Análise de Variância do modelo teor de ésteres de biodiesel metílico de macaúba utilizando-se a nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5 (Catalisador 2).

Fator	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor F		p*
				Calculado	Tabelado	
X_1: Temperatura (L)	660,89	1	660,89	144,61	-	0,00007
X_1: Temperatura (Q)	767,61	1	767,60	167,96	-	0,00005
X_2: Catalisador (Q)	166,47	1	166,47	36,43	-	0,00180
X_1X_3 (L)	84,37	1	84,37	18,46	-	0,00774
X_2X_3 (L)	86,72	1	86,72	18,98	-	0,00732
Regressão (R)	1078,63	5	341,73	**8,42**	**2,96**	-
Resíduos (r)	567,99	14	40,57	-	-	-
Falta de ajuste (FA)	545,14	9	60,57	**13,25**	**4,77**	0,00546
Erro puro (EP)	22,85	5	4,57	-	-	-
Total	2276,62	19				
R^2	0,75					

p* = probabilidade estatisticamente significativa em nível de 5% de probabilidade.

Nos gráficos de probabilidade normal dos resíduos (Figura 5.23), é possível constatar que os resíduos do modelo ajustado seguem razoavelmente a normalidade e a dispersão está bem aleatória para a variável de resposta teor de ésteres.

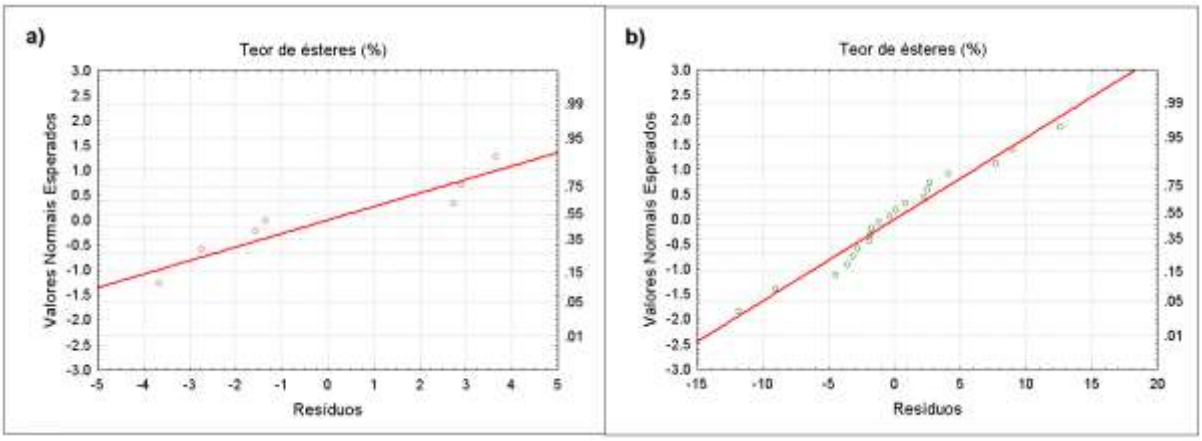

Figura 5.23. Gráficos da probabilidade normal dos resíduos no experimento para o teor de ésteres do biodiesel metílico de macaúba utilizando-se os catalisadores (a) zeólita CBV760 e (b) nióbia fosfatada.

A equação de regressão para o teor de ésteres em função dos coeficientes de regressão é apresentado na Tabela 5.24.

Tabela 5.24. Equações de regressão linear múltipla ajustado para as reações de esterificação dos ácidos graxos óleo de macaúba.

Catalisador	**Reação de Esterificação** **Equação de Regressão**
Zeólita CBV760	$E = -117{,}0+0{,}91(T)+7{,}24(C)+47{,}97(RM)+0{,}04(T\cdot C)-0{,}25(T\cdot RM)+0{,}002(T\cdot C\cdot RM)$
Nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5)	$E = 366{,}5-3{,}97(T)+0{,}01\cdot(T^2)+0{,}08(C^2)+0{,}06(T\cdot RM)-0{,}77(C\cdot RM)$
E: Teor de ésteres	

A fim de se fazer análises claras e visuais das interações, plotou-se gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno da variável de resposta teor de ésteres em função de duas variáveis.

- **Superfície de resposta e curvas de contorno para a zeólita H-USY (CBV760)**

A Figura 5.24 indica que o maior teor de ésteres no biodiesel metílico de macaúba, utilizando-se o catalisador zeólita H-USY (CBV760), foi obtido nos níveis superiores das variáveis razão molar metanol:ácido graxo (3:1) e concentração de catalisador (19%), e para o nível inferior de temperatura (150°C).

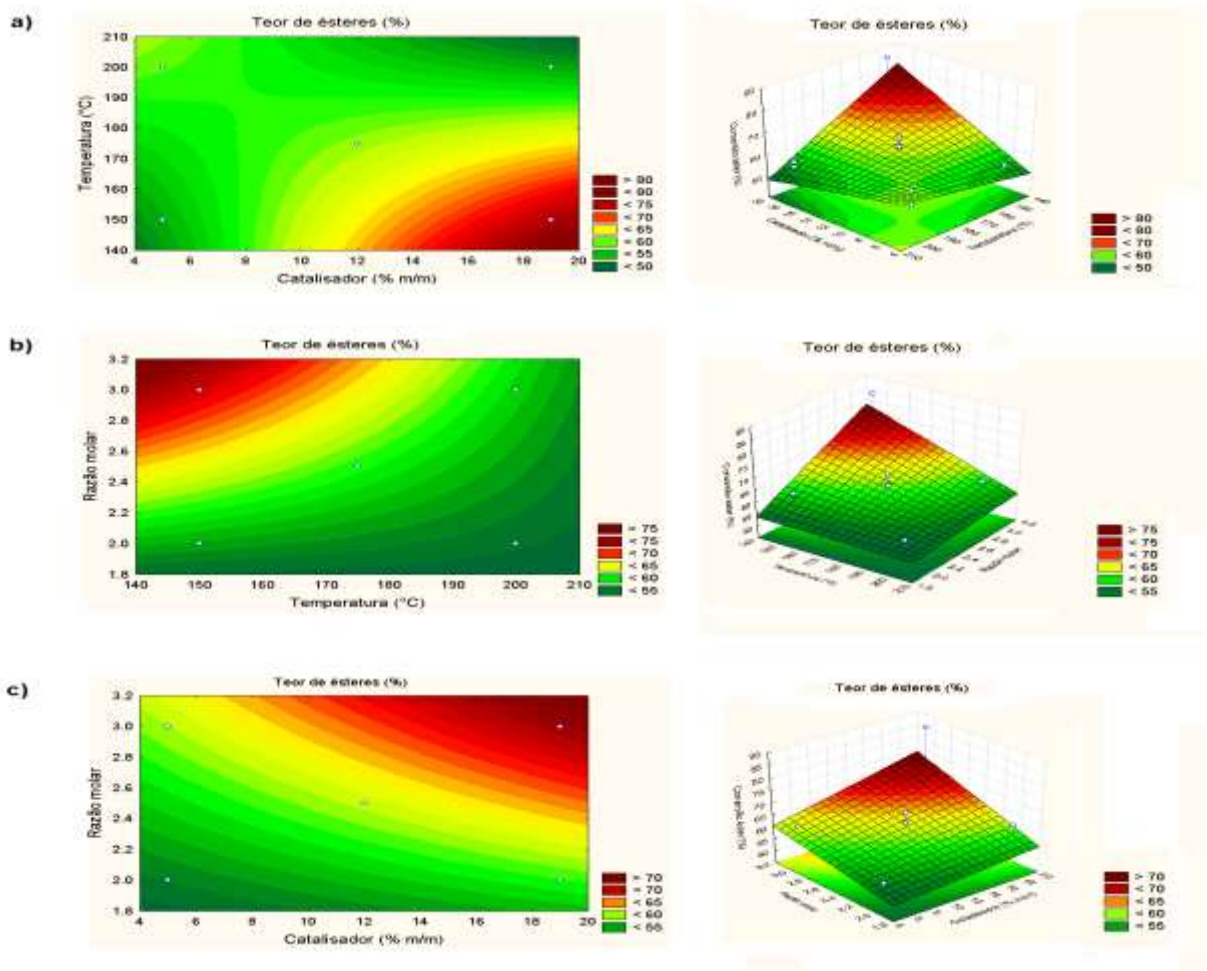

Figura 5.24. Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do teor de ésteres utilizando-se a zeólita CBV760, para (a) Temperatura e Catalisador; (b) Razão Molar metanol:ácido graxo e Temperatura; e (c) Razão Molar metanol:ácido graxo e Catalisador.

Ainda nessa figura, percebe-se que para obter o maior teor de ésteres poderiam ser usadas as seguintes faixas condicionais: razão metanol:ácido graxo de 3:1, 19% do catalisador zeólita CBV760 e temperatura de 150ºC.

- **Superfície de resposta e curvas de contorno para a nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5)**

A Figura 5.25 indica que o maior teor de ésteres no biodiesel metílico de macaúba, utilizando-se o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), foi obtido na razão molar metanol: ácido graxo acima de 3,2, concentração de catalisador acima de 24% e temperatura acima de 214ºC.

Nota-se um ponto de mínimo da função dentro da faixa de valores trabalhados para a variável de resposta (Figura 5.25a). Percebe-se também que na ausência de catalisador resulta um biodiesel com um teor de ésteres acima de 70% para uma razão molar metanol: ácido

graxo acima de 3:1 (Figura 5.25b) e acima de 90% para temperaturas acima de 210°C (Figura 5.25a).

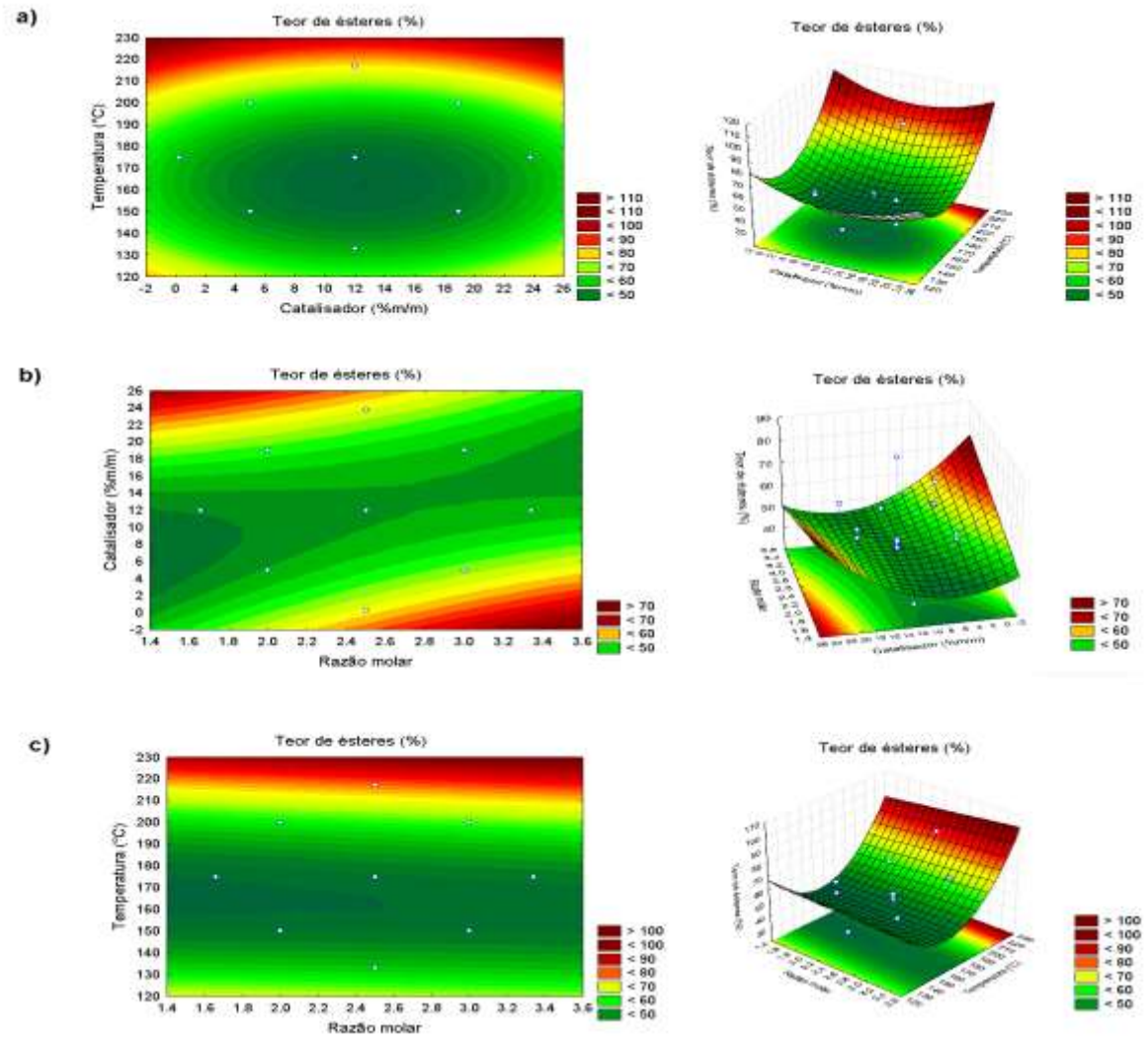

Figura 5.25. Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do teor de ésteres utilizando-se o nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), para (a) Temperatura e Catalisador; (b) Catalisador e Razão Molar metanol:ácido graxo; e (c) Temperatura e Razão Molar metanol:ácido graxo**.**

Não obstante esse resultado se pode desconsiderar, visto que, o efeito da concentração de catalisador foi significativo. Além disso, estudos de esterificação com o ácido nióbico (LIMA, 2007) e com a nióbia fosfatada (ALMARALES, 2012) reportaram alta conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos quando a concentração de catalisador foi maior. Logo, considerou-se que para ser obter um maior teor de ésteres poderiam ser usadas as seguintes faixas condicionais: razão molar metanol: ácido graxo de 3,3:1, 24% de catalisador, e uma temperatura de 217 ºC.

5.4 CINÉTICA DA HIDRÓLISE E ESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MACAUBA

O estudo cinético das reações de hidrólise e esterificação do óleo de macaúba, utilizando-se os catalisadores zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), foi realizado mediante aplicação das melhores condições reacionais de conversão de ácidos graxos e o teor de ésteres obtido a partir do planejamento de experimentos.

5.4.1 Cinética da reação de hidrólise

As melhores condições avaliadas em termos de conversão (%) de ácidos graxos nas reações de hidrólise, segundo o planejamento de experimentos, foram observadas na razão molar água: óleo de 9:1 a 300°C com 24% de catalisador, para ambos os catalisadores. Os resultados da cinética catalítica estão dispostos na Tabela 5.25 e na Tabela 5.26. Para fins comparativos foi realizada uma reação de hidrólise não catalítica, nas mesmas condições de razão molar água:óleo, temperatura e tempo de reação (Tabela 5.27).

Tabela 5.25. Resultados experimentais do estudo cinético da reação de hidrólise do óleo de macaúba com o catalisador zeólita H-USY (CBV760).

Parâmetros	Tempo (min)								
	0	**5**	**10**	**15**	**30**	**45**	**60**	**90**	**120**
Índice de acidez (mg KOH g^{-1})	114,6	117,5	122,5	126,0	139,5	164,3	177,4	178,8	179,9
Conversão (%)	29,7	32,1	36,3	39,3	50,7	71,5	82,6	83,8	**84,7**

Condições: 12 g de água; 58 g de óleo; 14 g de catalisador a 300°C; pressão final: 650 psi.

Tabela 5.26. Resultados experimentais do estudo cinético da reação de hidrólise do óleo de macaúba com o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5).

Parâmetros	Tempo (min)								
	0	**5**	**10**	**15**	**30**	**45**	**60**	**90**	**120**
Índice de acidez (mg KOH g^{-1})	113,6	135,3	147,9	179,3	187,3	188,0	189,8	189,3	197,4
Conversão (%)	28,8	47,1	57,7	84,2	91,0	91,6	93,0	92,6	**99,4**

Condições: 12 g de água; 58 g de óleo; 14 g de catalisador a 300°C; pressão final: 600 psi.

Tabela 5.27. Resultados experimentais do estudo cinético da reação de hidrólise do óleo de macaúba na ausência de catalisador heterogêneo.

Parâmetros	Tempo (min)								
	0	**5**	**10**	**15**	**30**	**45**	**60**	**90**	**120**
Índice de acidez (mg KOH g^{-1})	117.6	126.5	134.3	137.7	138.5	141.0	142.6	142.9	139.0
Conversão (%)	32,2	39,7	48,8	49,2	49,8	51,9	53,3	53,5	**50,2**

Condições: 12 g de água; 58 g de óleo a 300°C; pressão final: 450 psi.

As curvas de avanço das reações de hidrólise são apresentadas no gráfico da Figura 5.26. Percebe-se de forma clara que os dois catalisadores foram ativos, com conversões superiores à reação conduzida na ausência de catalisador. Além disso, os resultados mostram também que a nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) foi o catalisador que apresentou maior atividade para converter os triglicerídeos do óleo de macaúba em ácidos graxos (em torno de 99%) com duas horas de reação.

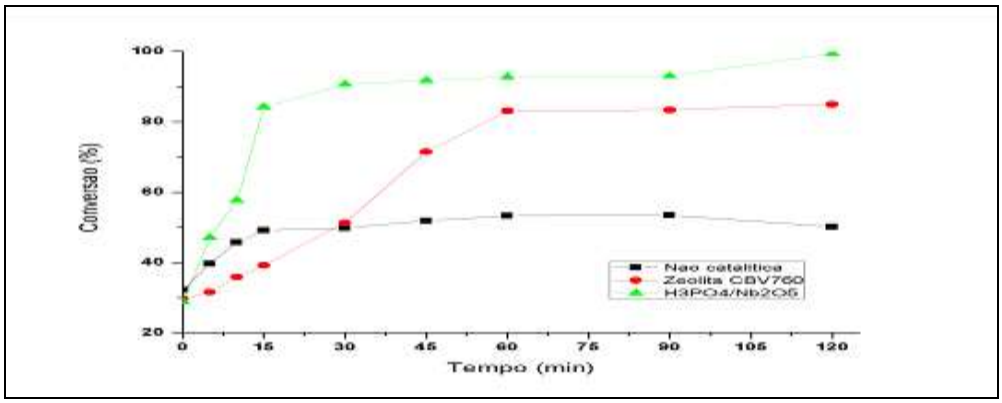

Figura 5.26. Conversão de ácidos graxos do óleo de macaúba em função do tempo a 300°C. Razão molar água:óleo de 9:1: -■- não catalítica; -●- 7 g catalisador zeólita H-USY (CBV760); -▲-7 g catalisador H_3PO_4/Nb_2O_5 .

A atividade da reação não mostrou boa relação com os resultados de acidez total do catalisador, tendo em vista que a zeólita H-USY (CBV760), apresentou acidez muito superior à nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), mas a sua atividade foi menor. Uma possível explicação para isto pode estar relacionada à atividade catalítica da superfície do nióbia fosfatada, tendo em vista que é considerado um importante sólido ácido de Lewis com tolerância à água (ZHANG et al., 2012).

Segundo estudos reportados por vários autores na estrutura octaédrica distorcida NbO_6 do ácido nióbico as ligações Nb=O são altamente polarizáveis, de maneira que uma parte dos grupos OH na superfície atua como ácido de Brønsted. Enquanto a estrutura octaédrica NbO_4, funciona como sítios ácidos de Lewis (DENG et al., 1996; USHIKUBO et al., 1996; ZHANG et al., 2012) e forma rapidamente complexos NbO_4-H_2O na presença de água. Tais complexos ativos e inativos atribuem diferenças ao ambiente circundante dos tetraedros NbO_4, mas não influem na eficácia da densidade do sitio ácido de Lewis nem na sua atividade catalítica como se mostra na Figura 5.27 (NAKAJIMA et al., 2011).

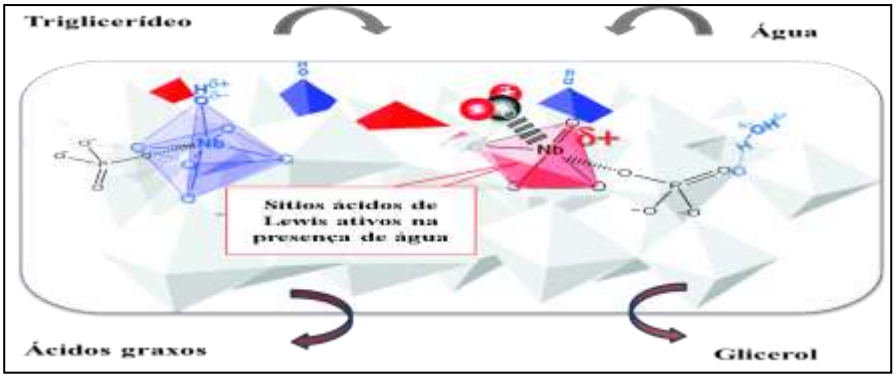

Figura 5.27. Representação da reação de hidrólise do óleo de macaúba catalisada por a nióbia fosfatada.

Fonte: Adaptado de NAKAJIMA et al., 2011.

Conforme com Prasetyoko e colaboradores (2008) existem íons $H3O^+$ e espécies H_2O–HO, e ocorre um aumento contínuo na concentração de íons $H3O^+$ com o número de moléculas de água. Por exemplo, numa hidratação completa 50 % dos sítios ácidos ficam ionizados, com isso apenas um de cada dois sítios ácidos é forte.

Em contraste, quando zeólitas são usadas como catalisadores heterogêneos em meio líquido, as afinidades por esse líquido podem exercer influência negativa ou positiva sobre o tipo de substrato que terá acesso ao sítio ativo no interior dos canais e cavidades. Nesse caso, a zeólita funciona como um "solvente dentro de um solvente", extraindo da fase líquida as moléculas de substrato somente se houver compatibilidade entre as características físico-químicas da zeólita com o substrato (ARENDS, et al., 1997). Portanto, além do tamanho de poro apropriado, as afinidades por água (hidrofilicidade) do substrato e da zeólita devem ser coincidentes (BEIN, 1992 apud LUNA; SCHUCHARDT 2007). Deste modo, na reação de hidrólise, as afinidades por agua possivelmente, exerceram influencia negativa sobre os sítios ativos o que dificultou a difusão dos reagentes e produtos, justificando a menor conversão de ácidos graxos observada.

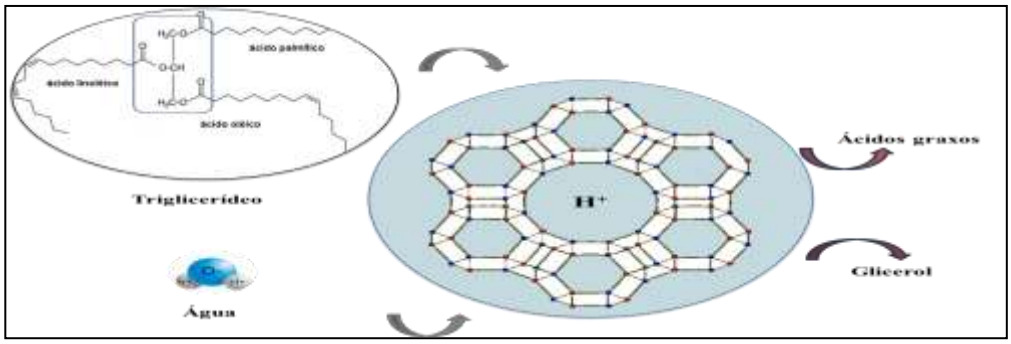

Figura 5.28. Representação da reação de hidrólise do óleo de macaúba catalisada por a zeólita H-USY (CBV760).

5.4.2 Cinética da reação de esterificação

As melhores condições avaliadas em termos de teor de ésteres (%), nas reações de esterificação, segundo o planejamento de experimentos, foram observadas na razão molar metanol: ácido graxo de 3:1 a 150ºC, com 19% de catalisador, para a zeólita H-USY (CBV760). Para o nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) foram observadas na razão metanol: ácido graxo de 3,3:1 a 217°C, com 24% de catalisador. Os resultados estão dispostos na Tabela 5.28 e na Tabela 5.29. Ainda foi realizada uma reação de hidrólise não catalítica nas mesmas condições de razão molar metanol:ácido graxo e temperatura utilizadas para o catalisador nióbia fosfatada, no intuito de observar o efeito do catalisador.

Tabela 5.28. Resultados experimentais do estudo cinético da reação de esterificação dos ácidos graxos de óleo de macaúba com o catalisador zeólita H-USY (CBV760) *.

Parâmetros	Tempo (min)								
	0	**5**	**10**	**15**	**30**	**45**	**60**	**90**	**120**
Índice de acidez (mg KOH/g)	81,7	74,4	58,7	47,4	35,2	26,6	18,5	26,6	40,3
Conversão (%)	52,2	56,5	65,4	72,3	79,4	84,4	**89,2**	84,4	76,4
Teor de ésteres (%)	49,6	51,2	62,0	69,8	78,1	83,0	88,2	83,0	72,9

Condições: 10 g de metanol anidro; 23 g de ácidos graxos; 4 g de catalisador a 150°C; pressão final: 60 psi.

Tabela 5.29. Resultados experimentais do estudo cinético da reação de esterificação dos ácidos graxos de óleo de macaúba com o catalisador nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5*.

Parâmetros	Tempo (min)								
	0	**5**	**10**	**15**	**30**	**45**	**60**	**90**	**120**
Índice de acidez (mg KOH/g)	129,2	119,1	108,9	97,5	58,4	35,8	23,6	16,5	13,4
Conversão (%)	24,4	30,3	36.3	43,1	65,9	79,1	86,2	90,4	**92,2**
Teor de ésteres (%)	23,6	28,4	33,2	39,8	65,5	78,7	86,3	89,1	91,1

Condições: 11 g de metanol anidro; 25 g de ácidos graxos; 6 g de catalisador a 217°C; pressão final: 50 psi.

Tabela 5.30. Resultados experimentais do estudo cinético da reação de esterificação dos ácidos graxos de óleo de macaúba na ausência de catalisador heterogêneo*.

Parâmetros	Tempo (min)								
	0	**5**	**10**	**15**	**30**	**45**	**60**	**90**	**120**
Índice de acidez (mg KOH/g)	134,3	123,4	103,6	100,2	93,8	86,5	81,4	77,1	72,7
Conversão (%)	21,5	27,8	39,4	41,4	45,1	49,4	52,4	54,9	**57,5**
Teor de ésteres (%)	20,9	26,2	36,4	39,7	40,7	42,7	51,5	53,4	55,1

Condições: 11 g de metanol anidro; 25 g de ácidos graxos a 217°C; pressão final: 60 psi.

A Figura 5.29 apresenta as curvas de avanço das reações de esterificação. Observa-se que ambos os catalisadores foram ativos, apresentando desempenho superior em relação à

reação não catalítica. Percebe-se a zeólita H-USY (CVB760) foi o catalisador mais ativo na conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel), em torno de 80%, com 30 minutos de reação. Em contraste, o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) apresentou uma maior atividade (em torno de 90%) após 2 horas de reação. Aliás, observa-se que a conversão de EMAG nos tempos de 90 e 120 minutos são praticamente constantes, podendo, portanto adotar-se como tempo final de reação de 90 minutos. A diminuição do tempo reacional irá trazer importantes benefícios, tais como maior produção e economia energética.

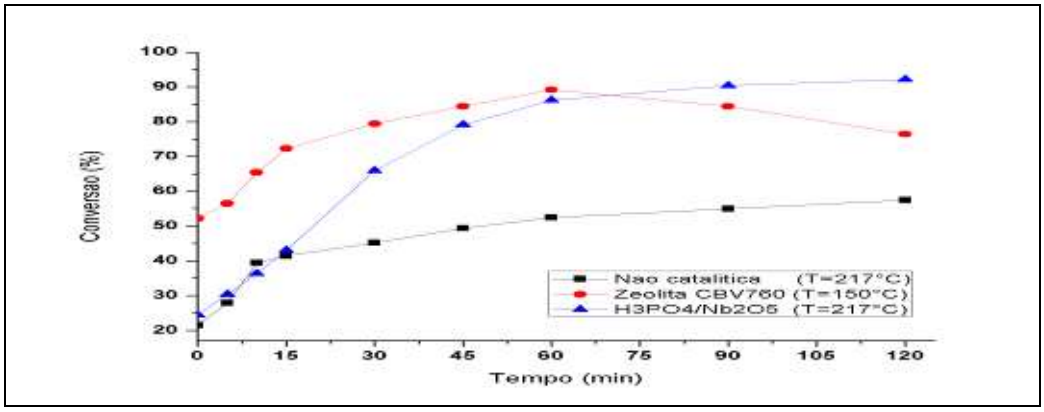

Figura 5.29. Conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de macaúba (biodiesel) em função do tempo. Razão molar metanol:ácido graxo de 3,3:1 a 217°C: -■- não catalítica; -▲- 6 g catalisador H_3PO_4/Nb_2O_5; Razão molar metanol:ácido graxo de 3:1 a 150°C: -●- 4 g catalisador zeólita H-USY (CBV760).

Segundo Cordeiro e colaboradores (2011) às interações entre as zeólitas do tipo H-Y e as moléculas reagentes da reação de esterificação se dão preferencialmente na superfície desses sólidos, devido à baixa ocorrência de difusão de moléculas em seu interior. Contudo, a atividade catalítica das zeólitas para a esterificação de ácidos graxos aumenta com a razão Si/Al, indicando que a reatividade é influenciada pela força ácida do sítio, assim como pela hidrofobicidade da superfície. Assim, a dimensionalidade dos canais (relacionada com a difusão de reagentes e produtos) e o alumínio, contidos no arranjo da zeólita H-USY (Si/Al=60) influenciaram fortemente em sua atividade catalítica (JOTHIRAMALINGAM; WANG, 2009).

Considera-se que a introdução do Al na estrutura zeolítica, concede uma maior acidez nas zeólitas em relação aos aluminossilicatos amorfos. Dessa forma, é possível explicar algumas das propriedades dos sítios de Bronsted das zeólitas tem como base as regras de Gutmann: por um lado, a coordenação do oxigênio com o alumínio aumenta seu numero de coordenação total e, consequentemente, aumenta o comprimento da ligação OH, o que está

relacionado a uma maior força acida do sítio hidroxila; por outro lado, um aumento na eletronegatividade na vizinhança do grupo OH induz uma transferência de densidade eletrônica do átomo menos eletronegativo (H) para o mais eletronegativo (O). Então, um aumento no comprimento da ligação OH deverá ocorrer como o correspondente aumento de acidez (CORMA, 1995).

A literatura mostra que tanto os sítios ácidos de Lewis quanto os de Bronsted podem catalisar as reações de esterificação. No entanto, os sítios ácidos de Bronsted apresentam maior atividade, visto que promovem a reação através da protonação do grupo ácido, gerando um íon carbônio que facilmente sofre ataque de uma molécula de álcool, formando uma molécula de éster após perder um próton. Contudo, diversos estudos apontam que ainda para catalisadores com áreas superficiais pequenas, nas reações que exigem sítios ácidos, obtêm-se em certas condições resultados significativos, como ocorreu com o catalisador nióbia fosfatada (Figura 5.31) a um maior tempo e temperatura de reação. A maior atividade da zeólita pode estar relacionada com a sua acidez elevada por a maior contribuição de sítios ácidos de Bronsted (Figura 5.30), assim como pelo alumínio na estrutura zeolítica, conforme relatado na literatura (STELZER et al., 1998), o que sugere o potencial deste catalisador para ser aplicado na etapa de esterificação num processo industrial de hidroesterificação para produção de biodiesel.

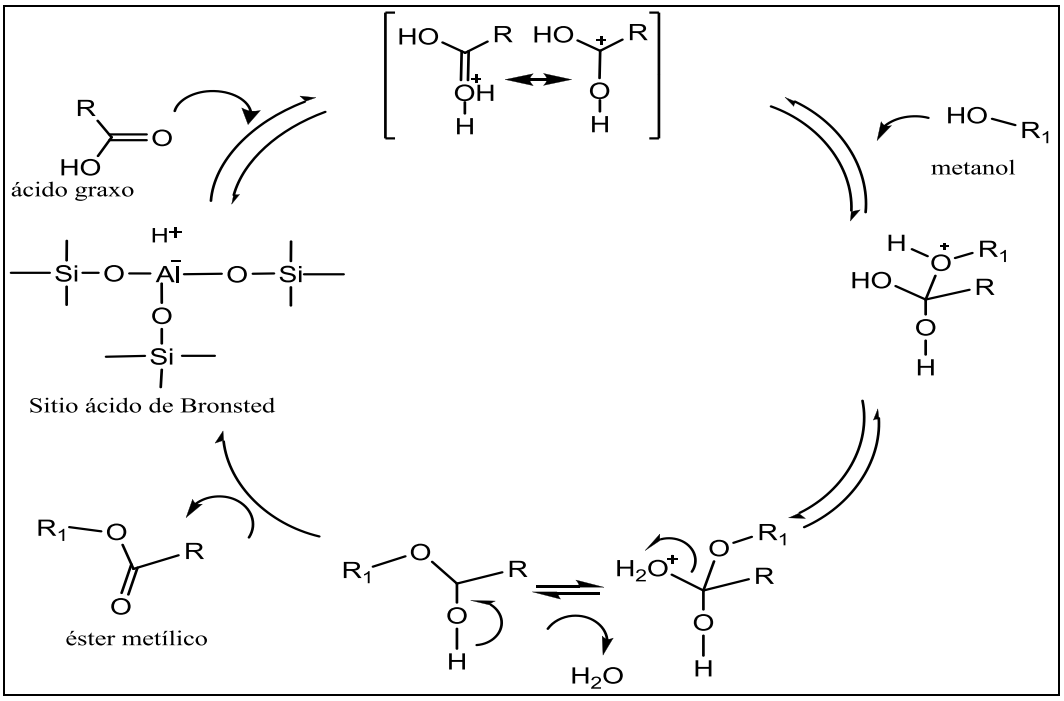

Figura 5.30. Esquema de intermediários na reação de esterificação catalisada por sítios ácidos de Brönsted da zeólita H-USY (CBV760).

Fonte: Adaptado de DE PIETRE et al., 2010.

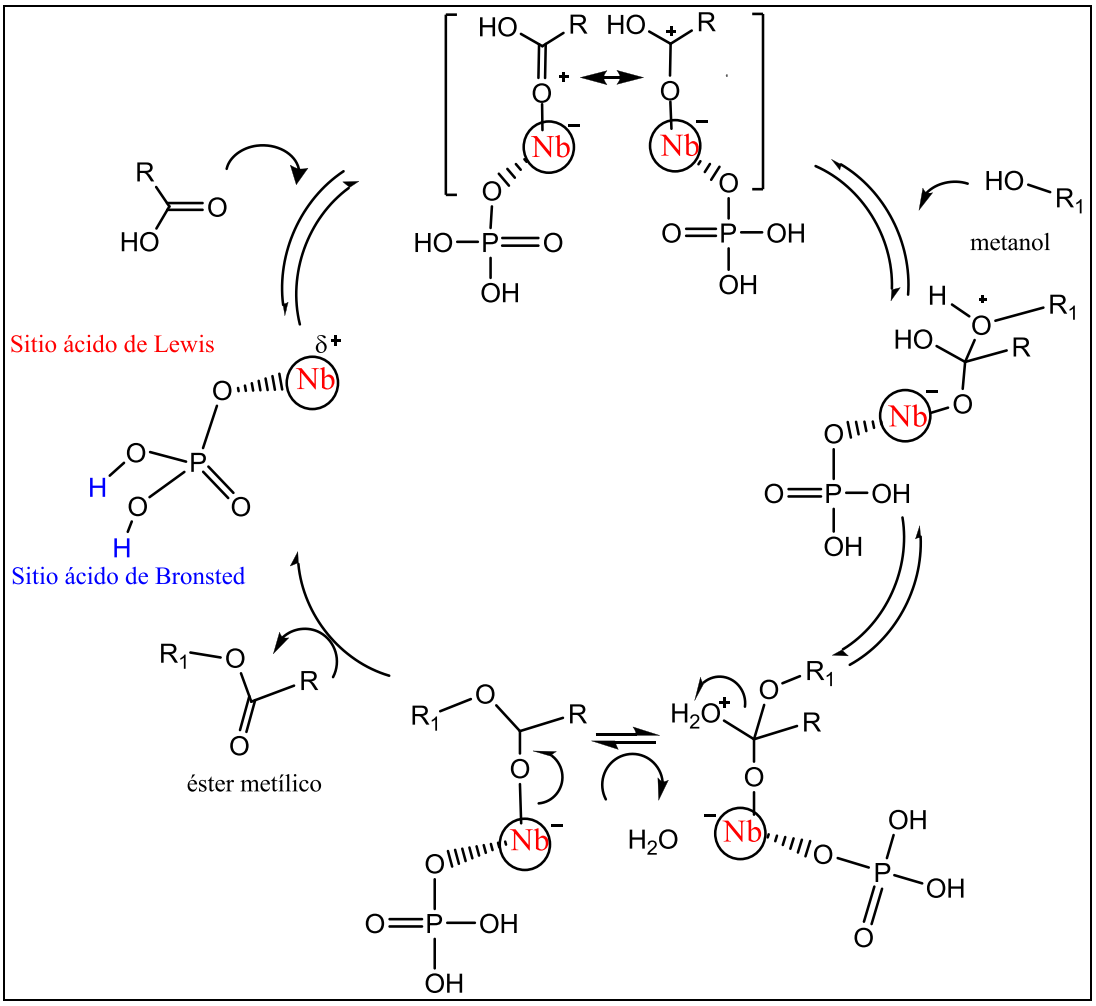

Figura 5.31. Esquema de intermediários na reação de esterificação catalisada por sítios ácidos de Lewis da nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5).

Fonte: Adaptado de DE PIETRE et al., 2010.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS

5.5.1 Purificação do concentrado de ácidos graxos

Na Tabela 5.31 pode-se observar que entre os ensaios testados, os melhores resultados de purificação foram obtidos com o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). Este resultado é condizente com as maiores conversões de ácidos graxos obtidas nas reações de hidrólises. Em fim, os resultados obtidos, permitem concluir que o método utilizado foi eficiente. A purificação como etapa previa á esterificação, permite que sejam minimizadas ao máximo contaminantes residuais, bem como glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos).

Tabela 5.31. Rendimento da purificação dos ácidos graxos destilados ao vácuo.

Ensaio	Hidrólise*		Destilação ao vácuo		
	catalisador utilizado	Tempo de reação	Massa inicial de ácidos graxos	Massa final de ácidos graxos após purificação	η
		min	(g)	(g)	(%)
1	zeólita H-USY (CBV760)	60	250,2	206,1	82,4
2	zeólita H-USY (CBV760)	60	274,1	227,3	82,9
3	Nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5)	120	250,6	233,5	93,2
4	Nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5)	120	263,2	245,6	93,3

*Condições reacionais: Concentração de catalisador: 24%; Razão molar água:óleo 1:9; Temperatura: 300ºC.

5.5.2 Cromatografia gasosa

Os resultados obtidos de ácidos graxos (%) para as amostras hidrolisadas após aplicação do método de esterificação de Hartman e Lago estão relacionados na Tabela 5.32. Foram quantificados 20 ácidos graxos (Figura 5.32), sendo os principais: o ácido oléico, que esteve entre a faixa de 33,5% a 53,5%, e o ácido palmítico, com valor entre 13,5% e 30,3%. Com o intuito de se avaliar o efeito da reação de hidrolise sobre os ácidos graxos constituintes do óleo de macaúba bruto, uma amostra do óleo vegetal também foi preparada conforme método proposto por Hartman e Lago (1973) e quantificada em relação ao padrão interno tricosanoato de metila ($C_{23:0}$), conforme foi descrito no item 4.5.1.5.

Ao comparar a composição de ácidos graxos do óleo de macaúba com a composição de ácidos graxos obtida nas reações de hidrólise (catalítica e não catalítica), observa-se uma diminuição no porcentual de ácidos graxos poli-insaturados, principalmente para o ácido linoléico C18:2-cis (n6). A baixa estabilidade é atribuída a menor proteção das cadeias do ácido linolênico de reações tipo oxidação. Quando se analisam os experimentos realizados com aplicação dos catalisadores, o comportamento entre os ácidos graxos produzidos é muito similar. Ocorre um aumento significativo nos teores de ácido palmítico, sendo os maiores rendimentos no tempo de 120 minutos. Nota-se também a presença significativa de ácidos graxos de baixo peso molecular como C10:0, C8:0 e C6:0. Do mesmo modo, os resultados confirmam o alto teor de ácidos graxos saturados e monoinsaturados, em razão, principalmente, do alto conteúdo de ácido oléico. Os maiores rendimentos de ácido oléico foram obtidos com o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). Estes resultados favorecem a estabilidade oxidativa do óleo para a produção de biodiesel, porém dependendo-se da temperatura poderá ocorrer cristalização dos ésteres metílicos saturados durante o armazenamento.

Tabela 5.32.Comparação da composição em ácidos graxos (%) entre o óleo de macaúba preparado pelo método de Hartman e Lago (1973) e as amostras após reações de hidrólise: com aplicação dos catalisadores zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) nos tempos de 60 e 120 min e não ausência de catalisador heterogêneo (90min)*.

Ácidos graxos		***Óleo de macaúba bruto*** **%Área****	***Óleo de macaúba hidrolisado (60 min) com zeólita H-USY †*** **%Área****	***Óleo de macaúba hidrolisado (120 min) com zeólita H-USY ‡*** **%Área****	***Óleo de macaúba hidrolisado (60 min) com H_3PO_4/Nb_2O_5†*** **%Área****	***Óleo de macaúba hidrolisado (120 min) com H_3PO_4/Nb_2O_5‡*** **%Área****	***Óleo de macaúba hidrolisado (90 min) não catalítico‡*** **%Área****
C6:0	Hexanóico	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,03	0,02 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00
C8:0	Caprílico	0,10 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,01 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,03 ± 0,01	0,14 ± 0,01
C10:0	Cáprico	0,44 ± 0,02	0,26 ± 0,02	0,26 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,09 ± 0,00	0,12 ± 0,00
C12:0	Láurico	1,01 ± 0,01	1,49 ± 0,01	1,43 ± 0,01	1,15 ± 0,01	1,08 ± 0,02	1,18 ± 0,00
C14:0	Mirístico	0,39 ± 0,01	0,91 ± 0,01	1,05 ± 0,01	0,73 ± 0,00	0,29 ± 0,01	0,85 ± 0,01
C16:0	**Palmítico**	**15,5 ± 0,01**	**25,5 ± 0,02**	**30,3 ± 0,02**	**22,5 ± 0,03**	**13,5 ± 0,02**	**26,5 ± 0,02**
C16:1	Palmitoléico	2,40 ± 0,01	1,43 ± 0,01	0,59 ± 0,01	0,61 ± 0,01	1,10 ± 0,00	0,79 ± 0,01
C18:0	Esteárico	1,22 ± 0,02	4,18 ± 0,01	6,34 ± 0,01	3,73 ± 0,01	1,08 ± 0,00	7,52 ± 0,02
C18:1-cis (n9)	**Oléico**	**43,3 ± 0,03**	**46,0 ± 0,01**	**40,0 ± 0,01**	**53,5 ± 0,02**	**33,5 ± 0,02**	**50,5 ± 0,03**
C18:1-cis (n11)	**Vaccênico**	**2,50 ± 0,02**	**1,41 ± 0,01**	**2,16 ± 0,02**	**1,53 ± 0,01**	**1,06 ± 0,00**	**0,69 ± 0,02**
C18:2-cis (n6)	**Linoléico**	**12,3 ± 0,02**	**1,22 ± 0,03**	**2,06 ± 0,02**	**0,46 ± 0,00**	**1,03 ± 0,01**	**0,82 ± 0,01**
a-C18:3 (n3)	α-Linolênico	0,73 ± 0,01	0,12 ± 0,02	0,19 ± 0,01	0,12 ± 0,00	0,02 ± 0,01	0,27 ± 0,01
C20:0	Araquídico	0,09 ± 0,01	0,13 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,11 ± 0,00	0,11 ± 0,00	0,08 ± 0,00
C20:1 (n9)	Gadolínico	0,06 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
C20:2 (n6)	Eicosadienóico	0,09 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,12 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,05 ± 0,00
C20:4 (n6)	Araquidônico	0,00 ± 0,00	0,18 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,08 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,09 ± 0,01
C22:0	Beénico	0,05 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,14 ± 0,01
C22:2 (n6)	Docosadienóico	0,27 ± 0,02	0,03 ± 0,00	0,09 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,17 ± 0,01
C24:0	Lignocérico	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,15 ± 0,00
C24:1 (n9)	Nervônico	0,45 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,61 ± 0,01	0,18 ± 0,02	0,66 ± 0,00
Ácidos graxos Saturados		***18,9***	***32,8***	***39,9***	***28,8***	***36,7***	***16,3***
Ácidos graxos Monoinsaturados		***48,8***	***48,2***	***42,9***	***56,3***	***52,7***	***35,8***
Ácidos graxos Poli-insaturados		***13,4***	***1,68***	***2,46***	***0,84***	***1,40***	***1,11***
Outros		***18,9***	***17,3***	***14,8***	***14,1***	***8,2***	
Massa molar média de ácidos graxos		222,3 g/mol	224,5 g/mol	231,0 g/mol	235,5 g/mol	248,2 g/mol	145,2 g/mol

*Porcentual de ácidos graxos em relação ao padrão interno.
**Resultados expressos como a média ± desvio padrão de duas repetições por adição de padrão interno (C23:0).
† Amostra de ácidos graxos obtida na melhor condição reacional obtida através do planejamento experimental.
‡ Amostra de ácidos graxos, após de purificação, na melhor condição de conversão obtida através do estudo cinético.

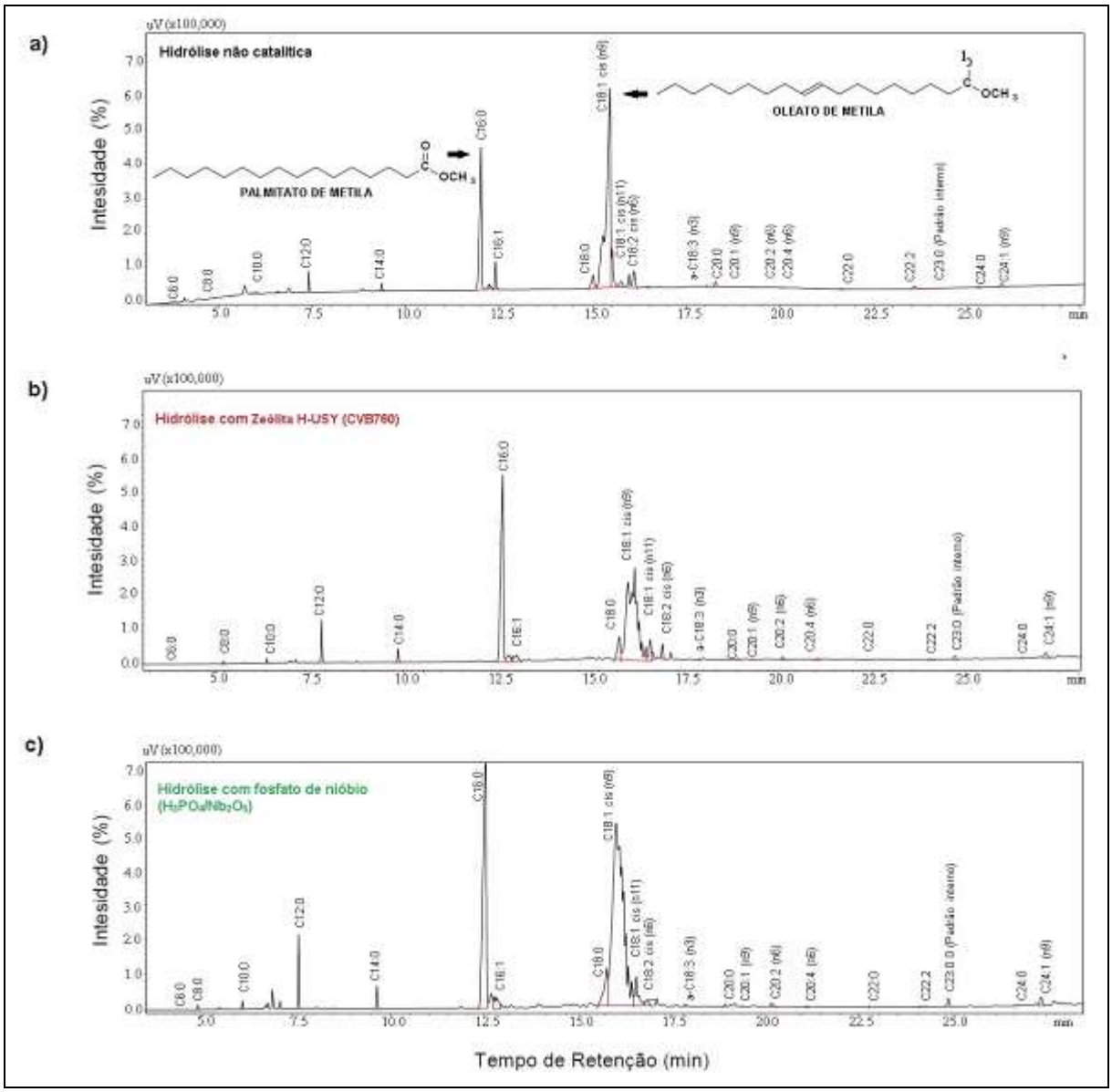

Figura 5.32. Cromatogramas representativos dos ácidos graxos purificados obtidos da hidrólise na melhor condição reacional: (a) não catalítica (90 minutos) e empregando os catalisadores (b) zeólita H-USY (CBV760) e (c) nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) no tempo de 120 minutos, com previa esterificação pelo método de Hartman e Lago.

Nos resultados do teor de glicerol livre, total, mono, di e triglicerídeos da Tabela 5.33, é evidente que a reação de hidrolise catalisada pela nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), foi a que apresentou menor teor de triacilglicerídeos remanescentes (0,010%). Além disso, foi possível comprovar a eficiência quanto à purificação dos ácidos graxos, visto que os resultados obtidos se mantiveram em teores, no máximo, 0,01% de glicerina livre. Os cromatogramas são apresentados na Figura 5.33.

Tabela 5.33. Composição em glicerídeos (%) nas amostras de ácidos graxos, purificados e esterificados, obtidos da hidrólise na melhor condição reacional não catalítica (90 minutos) e empregando os catalisadores zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (120 minutos)*.

Amostra	Glicerol Livre	Monoglicerídeos	Diglicerídeos	Triglicerídeos	Glicerina Total
	(%m/m)	(%m/m)	(%m/m)	(%m/m)	(%m/m)
Ácidos graxos da hidrólise não catalítica (90 min)	0,001± 0,000	0,258± 0,001	0,123± 0,001	0,110± 0,000	0,492± 0,001
Ácidos graxos da hidrólise com a zeólita CVB760 (120min)	0,006± 0,001	0,264± 0,002	0,111± 0,000	0,039± 0,002	0,418± 0,001
Ácidos graxos da hidrólise com o nióbia fosfatada (120 min)	0,006± 0,001	0,250± 0,002	0,039± 0,001	0,010± 0,002	0,305± 0,001

*Resultados expressos como a média ± desvio padrão de duas repetições por adição de padrões internos.

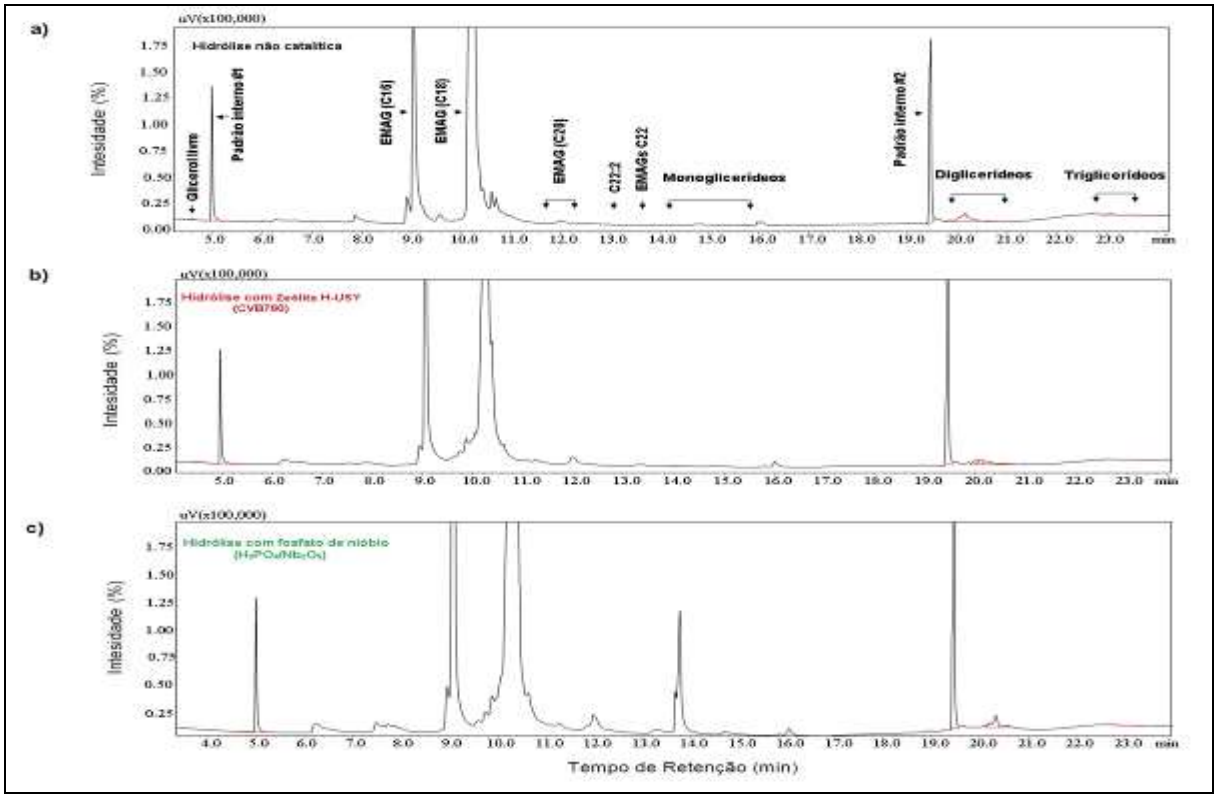

Figura 5.33. Cromatogramas representativos dos triglicerídeos nas amostras de ácidos graxos purificados e esterificados obtidos da hidrólise na melhor condição reacional (a) não catalítica (90 minutos) e empregando os catalisadores (b) zeólita H-USY (CBV760) e (c) nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) no tempo de 120 minutos.

Na Figura 5.34, para uma melhor visualização, são apresentadas as regiões ampliadas dos triglicerídeos.

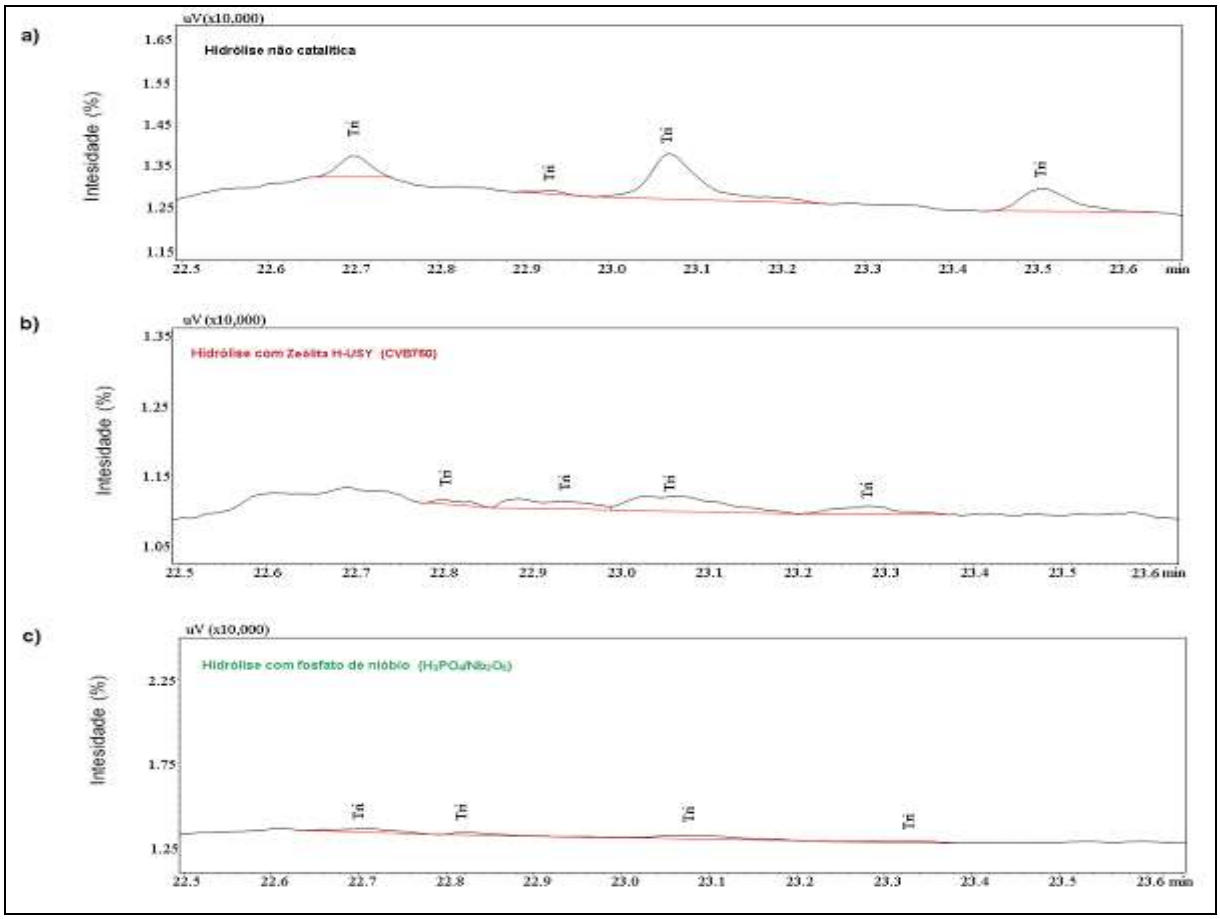

Figura 5.34. Regiões ampliadas do cromatograma para os triglicerídeos nas amostras de ácidos graxos purificados e esterificados obtidos da hidrólise na melhor condição reacional (a) não catalítica (90 minutos) e empregando os catalisadores (b) zeólita H-USY (CBV760) e (c) nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5) no tempo de 120 minutos.

Nessa Figura fica evidente que a maior intensidade dos picos de triglicerídeos foi na reação não catalítica. É importante ressaltar que o experimento de hidrólise com a zeólita H-USY (CBV760) também apresentou baixo teor de triglicerídeos, sendo que o que há em comum entre eles é que foram realizados na maior concentração de catalisador (24%). Tornando a comprovar que a adição de catalisador no processo de hidrólise favorece a formação de produtos com menores teores de triglicerídeos, através da utilização de uma razão molar água:óleo de 9:1 e temperatura de 300ºC. Portanto, isto confirma que a maior conversão de ácidos graxos no processo de hidrólise atinge-se nessa condição reacional.

5.5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Na Figura 5.35 são apresentados os espectros comparativos entre as amostras de ácidos graxos obtidas da hidrólise na melhor condição reacional empregando-se o catalisador

zeólita H-USY (CBV760) e o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), nos tempos de 60 e 120 minutos, respectivamente.

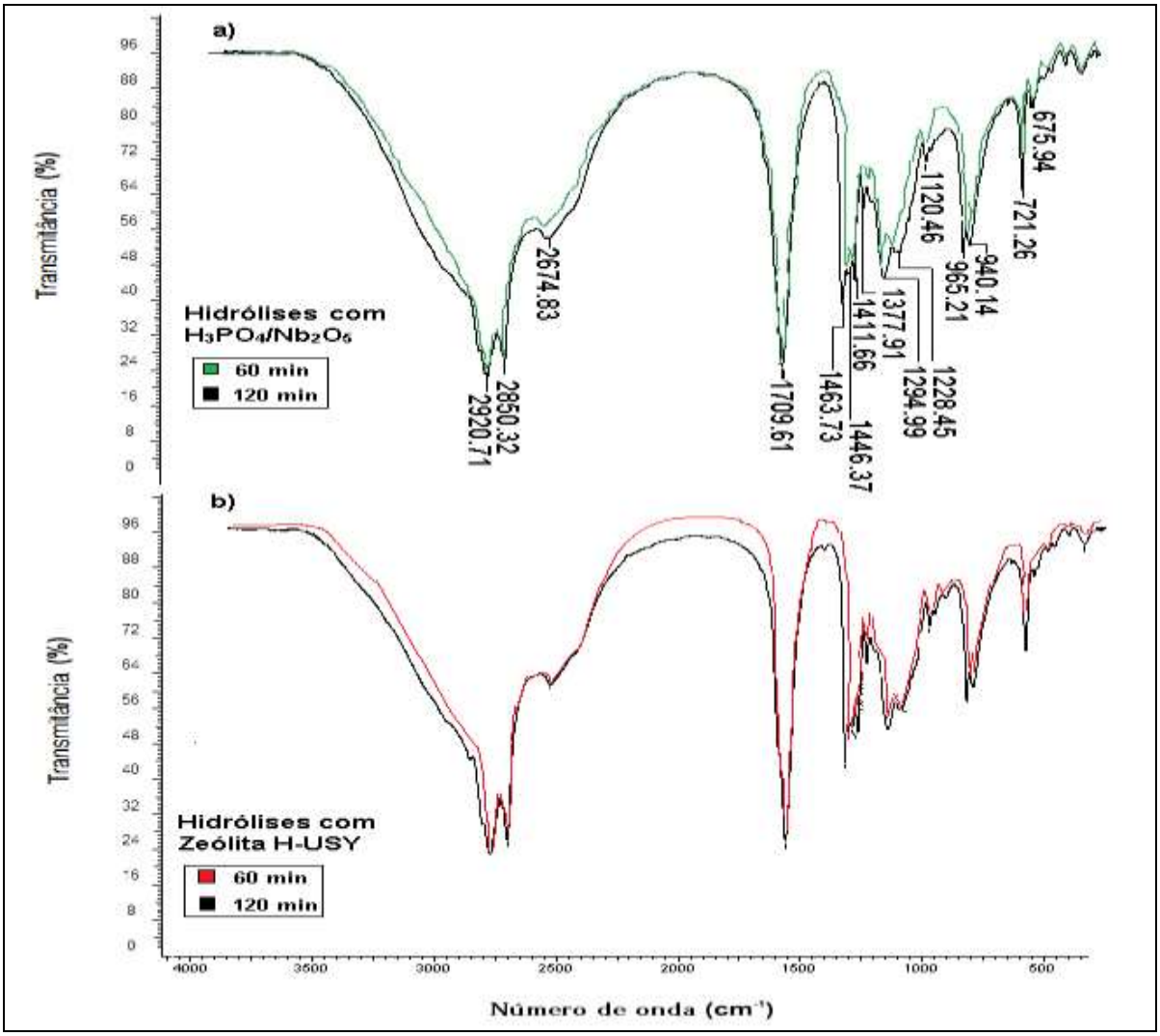

Figura 5.35. Comparação entre os espectros de absorção na região do infravermelho, para as amostras de ácidos graxos obtidas nas reações de hidrólise nos tempos de 60 e 120 minutos, empregando os catalisadores: a) zeólita H-USY (CBV760) e b) nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5).

A partir da análise dos espectros de absorção na região do infravermelho, percebe-se que quando utilizados os catalisadores, zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), não é observada a banda intensa em 1740 cm^{-1} referente ao grupo carbonila (C=O) dos triacilglicerídeos, observa-se apenas a presença as bandas intensas em 1709 e 940 cm^{-1} relativas à presença da carbonila (C=O) dos ácidos graxos.

Não foram observadas diferenças na forma do perfil da absorção dessas amostras. No entanto, houve diferenças na intensidade dos picos. A diferença mais relevante pode ser observada, na região de 2922 e 2850 cm^{-1}, atribuída a deformação axial simétrica e

assimétrica da ligação H-C (saturados), sendo mais intensa para o catalisador nióbia fosfatada. Nos espectros, verifica-se também a presença das absorções intensas entre 2670 e 3000 cm^{-1} correspondente a estiramentos do grupo (O-H) e a banda em 1412 cm^{-1} é característica do estiramento no plano do grupo (C-O-H).

As absorções entre 1412 e 1464 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno (-CH2-)n e as deformações fora do plano aparecem em 722 cm^{-1}. A banda em 1378 cm^{-1} refere-se à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH_3). As absorções entre 1240 e 1300 cm^{-1} atribuem-se às vibrações de estiramentos do grupo (C – O). Em 1120 cm^{-1} percebe-se o sinal característico da deformação axial do grupo funcional (C – O – C), e em 960 cm^{-1} observa-se o estiramento fora do plano do grupo (O-H).

Em contraste, nos espectros comparativos entre as amostras de ácidos graxos obtidas da hidrólise na melhor condição reacional não catalítica nos tempos de 60 e 90 minutos, observa-se que além das bandas características dos ácidos graxos, existem algumas absorções características do óleo de macaúba, devido à baixa conversão de ácidos graxos, como é mostrado na Figura 5.36: a absorção fraca em 1741 cm^{-1} refere-se ao grupo carbonila (C=O) dos triacilglicerídeos e em 1180 cm^{-1} aparece o sinal relativamente intenso, característico da deformação axial do grupo funcional (C – O – C).

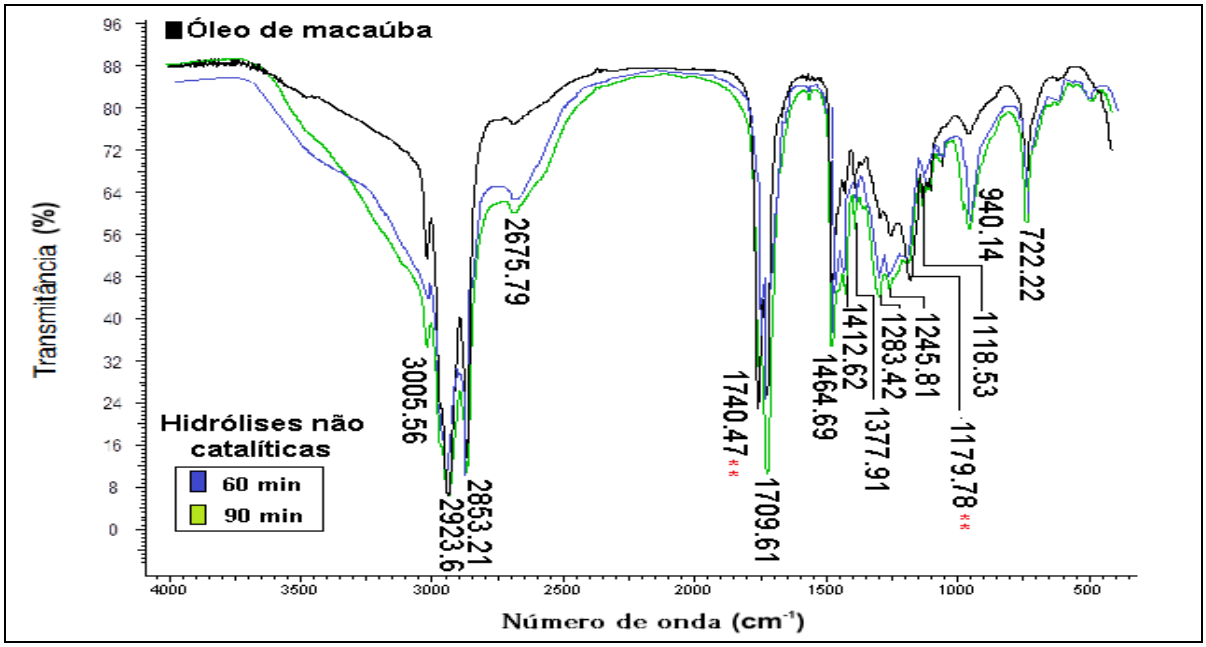

Figura 5.36.Comparação entre os espectros de absorção na região do infravermelho, para as amostras de ácidos graxos obtidas nas reações de hidrólise não catalítica nos tempos de 60 e 90 minutos.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL METÍLICO DE MACAÚBA

5.6.1 Qualidade do biodiesel produzido

O estudo de caracterização do biodiesel metílico foi realizado para as amostras obtidas da hidroesterificação do óleo de macaúba nas melhores condições reacionais para ambos os catalisadores, conforme foi descrito no item 4.5.2.3, quanto a sua qualidade através de alguns parâmetros especificados na Resolução ANP Nº 14, de 11 de maio de 2012-DOU 18.5.2012 (Tabela 5.34).

Os parâmetros teor de éster, conteúdo de metanol, viscosidade cinemática, acidez, teor de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, glicerol livre e total, dependem do processo de hidroesterificação (conversão) e da qualidade da etapa de purificação. Outros parâmetros como a estabilidade à oxidação, índice de iodo e ponto de entupimento de filtro a frio, dependem da natureza do óleo.

Como pode ser observado na Tabela 5.34 a maioria das propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de macaúba, com exceção da estabilidade à oxidação e teor de éster, encontra-se dentro dos limites estabelecidos, confirmando o seu potencial como fonte alternativa de combustível.

Tendo em vista, que a estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos alquilésteres presentes, como também, com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica provenientes do óleo de macaúba, para os biodieseis obtidos não foi possível passar o limite mínimo de seis horas, uma vez que o óleo de macaúba já estava parcialmente degradado e sua estabilidade oxidativa foi inferior a 2 horas.

A estabilidade à oxidação do biodiesel poderia ser aumentada pela adição de antioxidantes. A escolha do antioxidante mais adequado está relacionada a diferentes fatores: composição química do antioxidante, tipo de biodiesel empregado e impurezas presentes. Ainda blendas com óleos vegetais ricos em ácidos saturados poderiam promover uma maior estabilidade à oxidação. Isto porque a estabilidade à oxidação é um dos grandes problemas que afetam o uso do biodiesel por causa de seu conteúdo de ésteres metílicos poli-insaturados (KNOTHE, 2006), formando produtos que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor.

Tabela 5.34. Caracterização do biodiesel metílico obtido por meio da hidroesterificação do óleo de macaúba nas melhores condições reacionais empregando os catalisadores zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	RANP Nº 14/2012	BIODIESEL METÍLICO DE MACAÚBA*	
			Catalisador utilizado	
			Zeólita H-USY (CBV760) †	*Nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5 ‡*
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.	Límpido	Límpido
Massa específica a 20º C	kg/m³	850 a 900	882,2	884,1
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm²/s	3,0 a 6,0	5,93	5,98
Teor de água, máx.	mg/kg	350 mg/kg (01/01 até 31/12 de 2013) 200 mg/kg (A partir de 01/01 de 2014)	320	335
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,050	0,049	0,044
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	21,20	15,22
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,49	0,42
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín.	h	6	2,05	2,34
Teor de éster, mín	% massa	96,5	90,1	93,5
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,001	0,003
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	0,07	0,06
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	0,24	0,22
Diacilglicerol, max.	% massa	0,20	0,01	0,01
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	0,02	0,01
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,02	0,16
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	19 (Exceto para os estados de SP, MG, MS, GO/DF – MT – ES – RJ, PR – SC – RS)	14	13

† Condições reacionais: Concentração de catalisador: 19%; Razão molar metanol:ácido graxo 3:1; Temperatura: 150ºC; tempo: 60 min.
‡ Condições reacionais: Concentração de catalisador: 24%; Razão molar metanol:ácido graxo 3,3:1, Temperatura: 217ºC; tempo: 120 min.

Do mesmo modo, segundo os resultados apresentados na Tabela 5.34 nenhum dos biodieseis caracterizados atingiu a porcentagem mínima exigida pela Resolução Nº 14 da ANP que exige uma porcentagem mínima de éster de 96.5% massa. Contudo, maiores conversões poderiam ser atingidas utilizando processo continuo.

A Figura 5.37 ilustra, respectivamente, os cromatogramas dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel de macaúba. Os resultados demonstram que os biodieseis são constituídos pelos ésteres dos ácidos graxos que compõem o óleo de macaúba. Os tempos de retenção de cada um dos picos dos ésteres correspondentes não sofreram mudanças significativas e, novamente, observou-se a predominância do oleato, seguido pelo palmitato, como se mostra na Tabela 5.35.

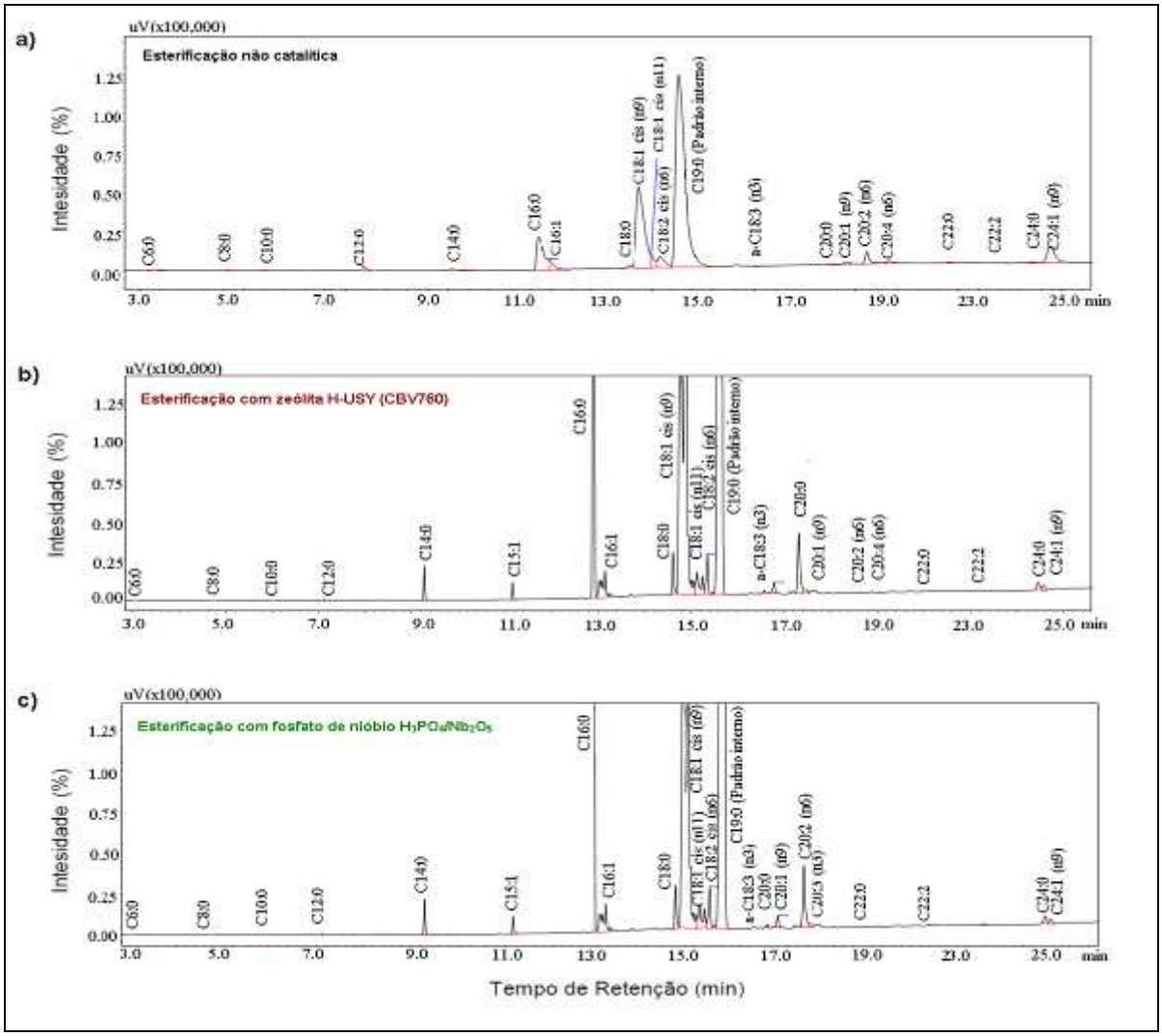

Figura 5.37. Cromatogramas representativos dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel de macaúba obtidos da esterificação na melhor condição reacional: (a) não catalítica (120 minutos) e empregando os catalisadores (b) zeólita H-USY (CBV760), no tempo de 60 minutos e (c) nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), no tempo de 120 minutos.

Tabela 5.35. Comparação da composição em ésteres metílicos de ácidos graxos (%) entre os biodieseis de macaúba obtidos da reação não catalítica e empregando os catalisadores zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5)*.

Tempo de retenção	Ésteres metílicos de ácidos graxos		BIODIESEL		
			Catalisador utilizado		
			Não catalítica	*Zeólita H-USY (CBV760)* †	*Nióbia fosfatada H_3PO_4/Nb_2O_5* ‡
			% Área**	**%Área****	**%Área****
3,7	Hexanoato	C6:0	0,08 ± 0,01	N.D.	N.D.
4,9	Caprilato	C8:0	0,04 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,03 ± 0,00
6,0	Decanoato	C10:0	N.D.	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,00
7,4	Laurato	C12:0	0,68 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,09 ± 0,00
9,4	Miristato	C14:0	0,87 ± 0,01	1,30 ± 0,02	1.35 ± 0,01
11,2	*Pentadecenoato*	*C15:1 (n10)*	*N.D.*	*0,64 ± 0,02*	*0.62 ± 0,01*
12,0	**Palmitato**	**C16:0**	**15,3 ± 0,02**	**21,2 ± 0,01**	**19,9 ± 0,01**
12,4	Palmitoleato	C16:1	2,46 ± 0,03	3,22 ± 0,01	3,47 ± 0,01
15,0	Estearato	C18:0	0,82 ± 0,00	2,16 ± 0,02	1,76 ± 0,01
15,4	**Oleato**	**C18:1-cis (n9)**	**27,9 ± 0,02**	**51,8 ± 0,03**	**58,7 ± 0,02**
15,8	Vaccênoato	C18:1-cis (n11)	1,33 ± 0,01	1,71 ± 0,01	1,99 ± 0,01
16,1	Linoleato	C18:2-cis (n6)	2,85 ± 0,03	2,30 ± 0,01	2,20 ± 0,02
17,0	α-Linolenato	a-C18:3 (n3)	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,00
18,0	Araquidato	C20:0	0,01 ± 0,00	0,14 ± 0,00	0,23 ± 0,00
18,4	Gadoleato	C20:1 (n9)	0,36 ± 0,00	0,48 ± 0,01	0.36 ± 0,01
19,2	Eicosadienoato	C20:2 (n6)	2,81 ± 0,01	3,34 ± 0,02	1,20 ± 0,01
20,1	Araquidonato	C20:4 (n6)	1,32 ± 0,01	0,48 ± 0,01	0,28 ± 0,00
21,6	Behenato	C22:0	0,14 ± 0,01	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00
23,1	Docosadienoato	C22:2 (n6)	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,00
25,3	Lignocerato	C24:0	0,36 ± 0,01	0,72 ± 0,00	0,73 ± 0,00
25,9	Nervonato	C24:1 (n9)	3,58 ± 0,02	0,48 ± 0,01	0,45 ± 0,01
	Ésteres de Ácidos graxos Saturados		***18,3***	***25,7***	***24,2***
	Ésteres de Ácidos graxos Monoinsaturados		***35,6***	***58,4***	***65,6***
	Ésteres de Ácidos graxos Poli-insaturados		***7,0***	***6,2***	***3,8***
	Outros		***39,1***	***9,7***	***6,4***
	Massa molar media de ésteres metílicos		178,9 g/mol	260,0 g/mol	269,4 g/mol

*Resultados expressos como a média ± desvio padrão de duas repetições por adição de padrão interno ($C_{19:0}$).
** Porcentual de ésteres metílicos de ácidos graxos em relação ao padrão interno.
† Condições reacionais: 19% de catalisador; Razão molar metanol:ácido graxo 3:1; Temperatura: 150ºC; tempo: 60 min.
‡ Condições reacionais: 24% de catalisador; Razão molar metanol:ácido graxo 3,3:1, Temperatura: 217ºC; tempo: 120 min.
N.D.: Não detectado.

No processo de esterificação catalítica foi observado a presença de uma pequena percentagem do ácido pentadecenoico C15:1-cis (n9), no tempo de retenção de 11 minutos, devido provavelmente a reação de craqueamento da molécula do ácido linoléico C18:2-cis (n6) favorecida pela ação dos catalisadores e a temperatura (LIMA, 2007).

Nota-se também, através das medidas de viscosidade do biodiesel produzido, que as variações estruturais sofridas pelas moléculas dos triglicerídeos de macaúba, após reação de hidrólise e subsequente esterificação em metanol, causaram mudanças significativas, em suas

propriedades. Sendo a principal, a diminuição da viscosidade. Propriedade esta que afeta diretamente o funcionamento do combustível no motor.

Ao mesmo tempo, o incremento no conteúdo de ácidos graxos saturados (C16:0) e monoinsaturado (C18:1) observado, serão os responsáveis pelo comportamento das diferentes propriedades de fluxo em frio e de armazenamento do biodiesel sintetizado neste trabalho]

5.6.2 Análises espectroscópicas de Infravermelho (IV), e de Ressonância Magnética Nuclear (RMN^{1}H)

Os espectros dos biodieseis são semelhantes ao do óleo de macaúba, devido à similaridade estrutural existente entre os triacilglicerídeos e os ésteres. Nos espectros da Figura 5.38 verifica-se a presença das absorções entre 3003 - 2850 cm^{-1} originadas da deformação axial da ligação H-C (saturado); absorção média axial de C-O em 1170 cm^{-1} referente ao grupo funcional dos ésteres metílicos; absorções fortes referentes à deformação axial da carbonila (C=O) dos ésteres em 1743 cm^{-1} e absorções próximas a 720 cm^{-1}, atribuídas aos grupos metileno (-CH_2-)n.

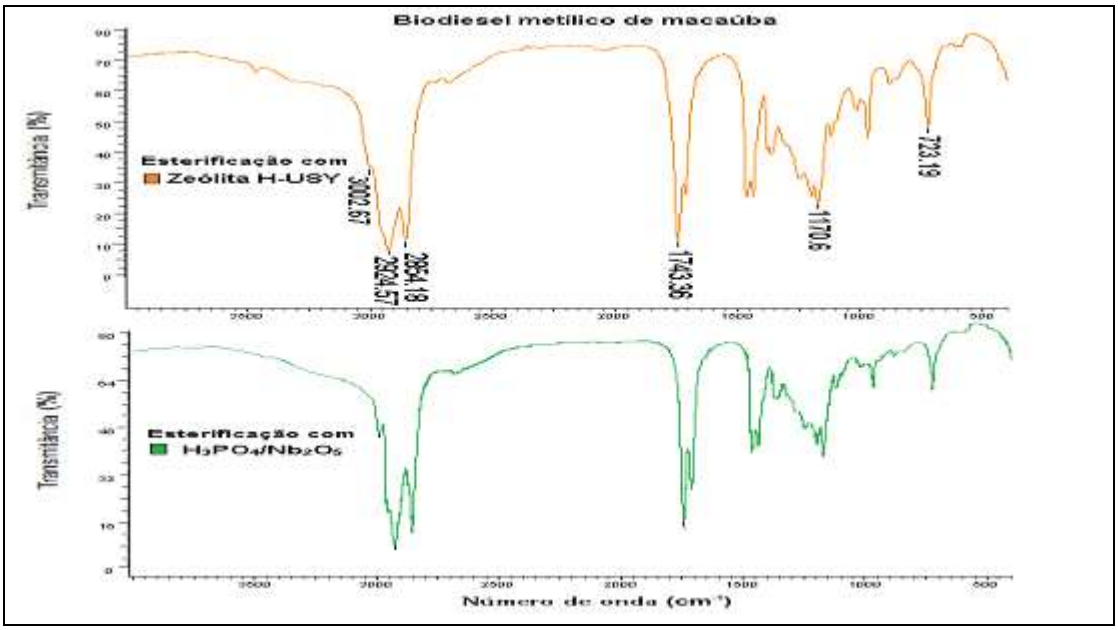

Figura 5.38. Comparação entre os espectros de absorção na região do infravermelho, para os biodieseis metílicos de macaúba obtidos nas reações de esterificação, empregando os catalisadores zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5).

A análise dos espectros de RMN ^{1}H da Figura 5.39 não só confirmou a obtenção do biodiesel dos ésteres metílicos, como forneceu informações sobre a pureza do biodiesel de macaúba. Observa-se o singleto referente aos hidrogênios do grupo metila da porção da

estrutura correspondente ao ácido graxo, que ocorre em torno de 0,9 ppm; o triplete em 2,3 ppm do metileno α-carbonila presente em todos os ésteres derivados de ácidos graxos e o desaparecimento dos sinais das moléculas de triglicerídeos representados pelos duplo-dupletes na faixa de 4,0 a 4,4 ppm. O sinal em 5,3 ppm refere-se a prótons olefínicos e a sua baixa intensidade está relacionada à pouca quantidade de ésteres insaturados presentes.

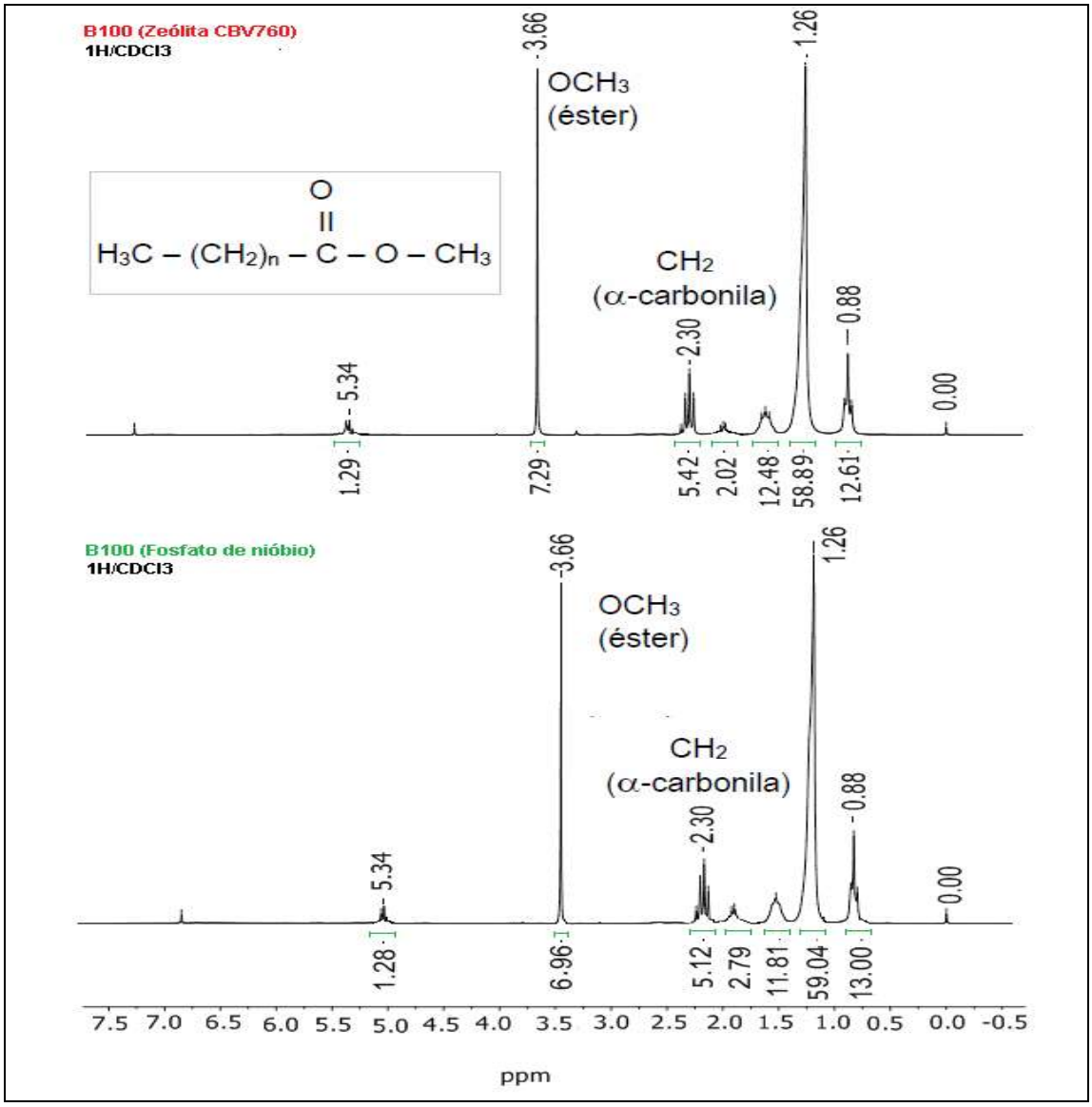

Figura 5.39. Espectro de RMN ^{1}H dos biodieseis metílicos de macaúba em $CDCl_3$, obtidos nas reações de esterificação, empregando os catalisadores zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5).

Embora as informações de RMN sejam mais utilizadas para misturas de ésteres, esses dados são úteis também para verificar uma possível contaminação da matéria prima por outros óleos vegetais que apresentam em sua constituição química, triglicerídeos insaturados. No

presente trabalho, a baixa intensidade de sinais de hidrogênio ligados a carbonos olefínicos, no espectro de RMN ^1H, na região de 4,0 a 6,0 ppm, indica que o biodiesel de macaúba possui na sua composição quantidades significativas de carbonos saturados, enfatizando os dados obtidos por cromatografia gasosa.

Segundo Knothe (2000), a relação da integração das áreas dos sinais característicos dos triglicerídeos com aqueles dos ésteres metílicos, possibilita a quantificação do teor de biodiesel obtido experimentalmente. Assim, o autor quantificou os produtos da reação de transesterificação do óleo de soja por rota metílica baseando-se na integração dos picos dos hidrogênios.

Gelbard e colaboradores (1995) desenvolveram métodos de determinação do teor percentual de ésteres metílicos em misturas com óleo de colza, através da comparação dos sinais obtidos no espectro de RMN ^1H, com o resultado quantitativo das respectivas misturas. Os teores foram determinados por correlações da integração da área do sinal (um singleto em 3,7 ppm) obtido para o grupamento metoxi do éster de metila e da integração das áreas dos sinais (2,3 ppm) do grupamento α-carbonilmetileno, presente nas cadeias de carbono dos triglicerídeos de origem.

Com base na metodologia proposta por Knothe (2000) e Gerlbard et al. (1995), as taxas de conversão dos triacilgliceróis em biodiesel metílico de macaúba na hidroesterificação foram de aproximadamente 90% quando foi utilizado o catalisador zeólita H-USY (CBV760) e 91% quando foi utilizado o catalisador nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), sendo $A_{EM\ (zeólita\ H\text{-}USY)} = 7{,}29$; $A_{\alpha\text{-}CH2\ (zeólita\ H\text{-}USY)} = 5{,}4$ e $A_{EM\ (nióbia\ fosfatada)} = 6{,}96$; $A_{\alpha\text{-}CH2\ (nióbia\ fosfatada)} = 5{,}1$, respectivamente (Apêndice 4).

6. CONCLUSÕES

- O óleo da polpa de macaúba apresentou um perfil lipídico adequado para a produção de biodiesel. Os ácidos graxos majoritariamente encontrados foram o ácido oléico e o palmítico. Estes ácidos graxos de cadeia média ($C_{16:0}$ e $C_{18:1}$) são considerados os ideais para a produção de biodiesel de grande qualidade.

- A atividade dos catalisadores esteve intimamente relacionada à força ácido/base, da mesma forma que às propriedades de textura como: área específica, poros (tamanho e volumem), e concentração de sítios ativos.

- Na reação de hidrólise, operando em temperaturas elevadas (300ºC), os catalisadores heterogêneos ácidos estudados, apresentaram uma alta força ácida. Dentre estes, o catalisador nióbia fosfatada é um dos catalisadores mais potenciais para processos de hidrólises de óleos por causa da sua alta atividade catalítica na presença de água. Os seus sítios ácidos de Lewis na água são viáveis devido aos tetraedros NbO_4 que ainda têm cargas positivas eficazes mesmo após a formação de complexos NbO_4-H_2O. Destaca-se que o processo de fosfatação do ácido nióbico ($Nb_2O5.nH_2O$) gerou um catalisador muito mais ativo.

- Na reação de esterificação, operando em temperatura mais baixa (150-200ºC) o catalisador zeólita H-USY (CVB760) foi o catalisador que mais rapidamente converteu os ácidos graxos em ésteres metílicos, em torno de 90%, com 15 minutos de reação. A maior reatividade foi influenciada pela força ácida dos seus sítios ácidos Brønsted, coadjuvada com a alta razão Si/Al.

- O estudo estatístico mostrou-se eficaz para avaliação dos parâmetros que exerce maior influência sobre o processo de produção do biodiesel metílico de óleo de macaúba; A condução de planejamentos experimentais permitiu a determinação do efeito dos principais parâmetros de processo sobre a conversão de ácidos graxos da hidrólise e o teor de conversão em ésteres da esterificação.

- A variável que apresentou maior influência (sendo esta positiva) na hidrólise do óleo de macaúba empregando-se a zeólita H-USY (CBV760) foi a concentração de catalisador (C). Em contraste, quando empregada a nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), a variável que mais

influenciou na hidrólise (sendo esta positiva) foi a temperatura (T). Contudo, as maiores conversões para ambos os catalisadores foram obtidas na faixa reacional de 300ºC, razão molar água:óleo de 9:1 e 24% de catalisador.

- A variável que apresentou maior influência (sendo esta positiva) na esterificação dos ácidos graxos do óleo de macaúba empregando-se a zeólita H-USY (CBV760), foi a interação temperatura e concentração de catalisador (T)(C) e o maior teor de EMAG foi obtido a 150ºC, com razão molar metanol:ácido graxo de 3:1 e 19% de catalisador. Por outro lado, quando foi empregada a nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), a variável que mais influenciou a esterificação dos ácidos graxos (sendo esta positiva), foi a temperatura (T) e o maior teor de EMAG, foi obtido a 217ºC, com razão molar metanol:ácido graxo de 3,3:1 e 24% de catalisador.

- A Ressonância Magnética Nuclear de Próton confirmou a esterificação dos ácidos graxos do óleo de macaúba em biodiesel metílico. Ao mesmo tempo, as informações obtidas por cromatografia gasosa, e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho confirmaram a composição química dos ácidos graxos, que formam o óleo de macaúba.

- Os ensaios de caracterização físico-química das amostras de biodiesel metílico de macaúba indicaram que a maioria dos parâmetros estava dentro dos limites, com exceção da estabilidade à oxidação e o teor de ésteres, permitidos pelo regulamento técnico nº 4/2012, anexo a Resolução nº. 14. de 11 de maio de 2012 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

- De acordo com os ensaios realizados considera-se que o processo de hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação) é uma alternativa ao processo convencional de produção de biodiesel, entretanto para o óleo de macaúba introduz a etapa de purificação dos ácidos graxos.

TRABALHOS FUTUROS

Fica como sugestão para próximos trabalhos:

- ✓ Realizar um estudo cinético heterogêneo, visando determinar as constantes cinéticas das reações de hidrólise e esterificação conduzidas na presença dos catalisadores heterogêneos. Aliás, um estudo de modelagem molecular computacional do processo permitiria esclarecer o mecanismo da reação avaliada pela interpretação dos cálculos teóricos.

- ✓ Trabalhos adicionais ainda são necessários para encontrar maneiras de renovar ou reativar os catalisadores que tem falhas por causa de seu envenenamento, lixiviação, ou perda de área superficial.

- ✓ Realizar um estudo do ponto de entupimento de filtro a frio e estabilidade oxidativa do biodiesel de polpa de macaúba bruta e em blendas com biodieseis de outros óleos vegetais com maior conteúdo de ácidos graxos saturados, visando avaliar qual proporção para misturas levam essas propriedades a valores dentro do regulamentado pela ANP.

- ✓ Realizar estudos sobre a vida útil dos catalisadores, uma vez que reciclagem e baixos custos de produção são extremamente importantes porque têm um efeito direto sobre o custo global do processo. Somente poucos relatos indicam o nível de produção comercial de biodiesel através da adopção de rota catalisador heterogêneo.

REFERÊNCIAS

AMIN NAS; ANGGORO, D.D. Characterization and Activity of Cr. Cu and Ga Modified ZSM-5 for Direct Conversion of Methane to Liquid Hydrocarbons. **Journal of Natural Gas Chemistry**. v.12, no.2, p. 123-134, 2003.

ALDARA DA SILVA, C.; BATALHA, M.O. Biodiesel in Brazil: History and relevant policies. **African Journal of Agricultural Research**. v. 5. no.11, p. 1147-1153, 4 Jun. 2010.

ALMARALES, Ángel Arceo. **Produção de biodiesel mediante o processo de hidroesterificação da biomassa das microalgas *Scenedesmus dimorphus* e *Nannochloropsis oculata***. 204 f.: il. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2012.

AMARAL, Fabiano Pereira do. **Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd. ex Mart]**. xiii. 52 f. : il. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Ciências Agronômicas. Universidade Estadual Paulista. Botucatu. 2007.

AMORIM, P. Q. R. de. Gargalos e Oportunidades da Cadeia Produtiva do Biodiesel. In: FNP Consultoria & Agroinformativos. AGRIANUAL 2008: Anuário Estatístico da Agricultura Brasileira. São Paulo: Instituto FNP. 2008. p. 38-42.

ANDRADE, M. H. C.; VIEIRA, AGUIAR. H. F.; CHAVES, J. F. N.; NEVES, R. M. P. S.; MIRANDA, T. L. S.; SALUM, A.; Óleo do fruto da palmeira macaúba - parte I: uma aplicação potencial para indústrias de alimentos. fármacos e cosméticos. I Seminário sobre tecnologia na indústria química. II Encontro brasileiro sobre tecnologia na indústria química. 7º Seminário de produtores de olefinas e aromáticos e 3º Seminário ABIQUIM de tecnologia. São Paulo. 2006.

ANP - Agência Nacional de Petróleo. Gás Natural e Biocombustível. Resolução nº. 7. de 19 de março de 2008 (DOU 20.3.2008). Regulamento Técnico n° 01/ 2008. Diário Oficial da União. Brasília. DF. 2008.

_____. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Apresentação realizada na Comissão de Agricultura e Reforma Agrária do Senado Federal. em 14 de julho de 2011. Disponível em: http://www.senado.gov.br/atividade/comissoes/CRA/AudPub.asp. Acesso em: Acesso em: ago. 2012.

_____. Resolução nº. 14. de 11 de maio de 2012 (DOU 10.5.2012). Regulamento Técnico nº 4/2012. Diário Oficial da União. Brasília. DF. 2012.

ARANDA, D. A. G.; ANTUNES, O. A. C. Processo catalítico para esterificação de ácidos graxos presentes na borra ácida da palma utilizando catalisadores sólidos ácidos (PI 0301103-8). Estados Unidos, 2005.

_____;GONÇALVES, J. D. A.; PERES, J. S.; RAMOS, A. L. D.; DE MELO, C. A. R.; ANTUNES, O. A. C.; FURTADO, N. C. and TAFT, C. A. The use of acids. niobium oxide. and zeolite catalysts for esterification reactions. **J. Phys. Org. Chem.** v. 22, p. 709–716, 2009.

ARENDS, I.W.C.E.; SHELDON, R.A.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves. **Angew. Chem. Int. Ed.**. v.36, p.1144-1163,1997.

ARMAROLI, T.; BUSCA, G.; CARLINI, C.; GIUTTARI, M.; RASPOLLI GALLETTI, A.M.; SBRANA. G. Acid site characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **J. Mol. Catal. A**. v. 151. no.1-2, p.233-243, 2000.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos. 4 ed. Porto Alegre: Bookman. 2010.

BASSAN, I.A.L.; FARO Jr., A.C; LACHTER, E.R. Esterificação de ácidos graxos com álcoois na presença de catalisadores de nióbio. 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Fortaleza. 2009.

BENDER, M. Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel. **Biores. Technol**.. v. 70, p. 81-87, 1999.

BEIN, T. Supramolecular architecture: Synthetic Control in Thin Films and Solids. **A.C.S. Sym. Ser**. 499, p. 274-293, 1992.

BHERING, L. Macaúba: Matéria-prima nativa com potencial para a produção de biodiesel. Embrapa Agroenergia. Brasília. 2009. Disponível em: <http://www.paradigma.ind.br/index.php?option=com_content&view=article&id=65:noticia-1&catid=1:latest-news&Itemid=18>. Acesso em: 10 mar. 2012.

BNDES- Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social. Nióbio: o Brasil no topo. **Mineração e Metalurgia**. n. 32. p. 1-8. Abr.. 2000. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/conhecimento>. Acesso em: 16 mar. de 2012.

BORGES, Luciana Diniz. **Preparação. caracterização e atividade catalítica de zeólitas y desaluminizadas: Investigação das interações fluido-solido**. 162 f.:il. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química. Universidade de Brasilia. Brasilia. 2011a.

BORGES, M.E. et al. High Performance Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production from Vegetal and Waste Oil at Low Temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 102, p. 310–315, 2011b.

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.

_____; HILLION. G.; BOUCOT. P.; CHODORGE J.A.; BRONNER. C.; FORESTIERE. A. US Patent 6878837. 2005.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Quím. Nova** [online]. v.30, n.1, p. 178-188, 2007. ISSN 0100-4042.

BRÍGIDA, Ana Iraidy Santa. **Imobilização de lipases utilizando fibra da casca de coco verde como suporte para aplicações industriais**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Escola de Química. Universidade Federal de Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2010.

BRUNNER, E. Characterization of solid acids by spectroscopy. **Catalysis Today**. v. 38, p. 361-376, 1997.

CALADO, V.; MONTGOMERY. D.C. Planejamento de experimentos usando o Statistic. 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers. 2003. 260 p. ISBN 85-87922-83-1.

CAMPANHOLA, Clayton. Novos Negócios e Desafios. 8. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica. 2004. 51p. ISBN 85-7383-281-9. Disponível em: <http://www.embrapa.br/publicacoes/institucionais/titulos avulsos/Embrapa_NovosDesafios.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2012.

CAMPOS, A. A.. CARMÉLIO, E. C. Construir a diversidade da matriz energética: o biodiesel no Brasil. Biocombustíveis – a energia da controvérsia. Editora Senac. São Paulo. 2009.

CANAKCI, M.; GERPEN, J.V. Biodiesel production via acid catalysis. Trans. Am. Soc. Agric. Eng. v.42, p. 1203-1210, 1999.

CAO, F. et al. Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid. **Biotechnol. Bioeng**. v. 101, no.1, p. 93-100, 2008.

CARVALHO, C.E.G. DE.; BORGES, L.E.P.; WAUKE, F.T.; SCOFIELD. C.F.; ARAUJO, L.R.R.; GONZALEZ, W.A. Avaliação das propriedades texturais, ácidas e catalíticas de materiais a base de nióbio. 17º CBECIMat- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 15 a 19 de Novembro. Foz do Iguaçu. PR. Brasil. 2006.

CARVALHO. L. G.; BRITTO. P. P.; MATOVANELLI. R.; CAMACHO. L.; ANTUNES. O.A. C.; ARANDA. D. G. A. Esterificação do ácido graxo de palma via catálise heterogênea. Anais do 13° Congresso Brasileiro de Catálise e 3° Congresso de Catálise do Mercosul. v. 4. p. 1-4. Uberlândia – Brasil. 2005.

CBMM-Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Nióbio. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br>. Acesso em: 23 jun. 2012.

CETEC – FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: estudos de oleaginosas nativas de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 154-246, 1983.

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chem. Rev.**. v. 95, no. 3, p. 559–614, 1995.

_____; GARCIA, H. Organic reactions catalyzed over solid acids. **Catalysis Today**. v. 38, p. 257-308, 1997.

CHAVES, Aníger Teresa Costa Aranha. **Otimização do processo de produção de biodiesel etílico do óleo de girassol (*Hellianthus annus*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR)**. 63 p.: il. Dissertação (Mestrado em Química)- Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. 2008.

CHENARD, G.D; ALMARALES, A.A. PEREZ, L; ARANDA, D.G.A.. Hidroesterificación del aceite de Jatropha Curcas puro y mezclado com aceite Rícino para la producción de biodiesel. 6o Congresso Brasileiro de plantas Oleaginosas. Óleos e Gorduras e Biodiesel. Montes Claros. 28 de Agosto. 2009.

CHIES, V.; Macaúba no mercado de bioenergia. 2012. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2012_3/macauba/index.htm>. Acesso em: 20 jul. 2013

CHUNG, K. H.; CHANG, D. R.;PARK, B. G. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. **Bioresour Technol**. v.99, n. 16, p.7438–7443, 2008.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: EDUSP. 1981. 297p.

CLEMENT, C.R.; LERAS PÉREZ, E.; VAN LEEUWEN, J. O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. Agrociencias. Montevideo, p. 67-71, 2005.

CORDEIRO, C.S. et al. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). **Química Nova**. São Paulo. v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000300021&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 23 fev. 2012.

COSTA, Priscila Albuquerque da. **Integração dos processos de extração líquido-líquido e pervaporação para desacidificação do óleo de macaúba (Acrocomia aculeata)**. 77 f.; il. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. Rio de Janeiro. 2012.

CUSTÓDIO, T.N.; MORAIS, A.R. DE; MUNIZ, J.A. Superfície de resposta em experimento com parcelas subdivididas. Ciência Agrotécnica. v.24, p.1008, 2000.

DABDOUB, M.J.; BRONZELI, JOÃO L.; RAMPINII, M.A. Biodiesel: Visão Crítica do Status Atual e Perspectivas na Academia e na Indústria. **Quim.Nova**. v. 32, n.3, p. 776-792, 2009.

DAE-WON, L.; YOUNG-MOO, P.; KWAN-YOUNG, L. Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis. **Catal. Surv. Asia**. v. 13, p. 63–77, 2009.

DAMJANOVIĆ, L.; AUROUX, A. Determination of Acid/Base Properties by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Adsorption Calorimetry. In: CHESTER. A.W.; DEROUANE. E.G. **Zeolite Characterization and Catalysis: A tutorial**. p. 107-167. New York: Springer. c2010. 358p. ISBN 978-1-4020-9678-5.

DE ALMEIDA, R.M. et al. Transesterification Reaction of Vegetable Oils. Using Superacid Sulfated TiO_2-Base Catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 347, p. 100–105, 2008.

DE MELO, Patricia Gontijo. **Produção e caracterização de biodieseis obtidos a partir da oleaginosa macaúba (*Acronomia aculeata)***. xiii. 80 f.: il. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2012.

DEMIRBAS, Ayhan. Progress and Recent Trends in Biodiesel Fuels. **Energy Convers Manage**. v. 50, p. 14–34, 2009.

DENG, H. T.; KERNS, K. P.; CASTLEMAN Jr., A. W. Formation. structures. and reactivities of niobium oxide cluster ions. **Journal Physical Chemistry**. v. 100, no. 32, p. 13386-13392, 1996.

DE PIETRE et al. $H3PO_4$- and H_2SO_4- treated niobic acid as heterogeneous catalyst for methyl ester production. **Reac. Kinet. Mech. Cat**. v. 99, no. 2, p. 269–280, 2010. Disponível em: http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11144-009-0143-9#. Acesso em: 10 oct. 2012.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E.; Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. Energy and Fuels. v.22, p. 207-217, 2008.

DOMINGOS, Anderson Kurunczi. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea**. 194 f.: il. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Escola de Química. Universidade Federal de Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2010.

DOS SANTOS, A.C.B.; GRANGE, P.; FARO Jr., A.C. Effect of support sulphidation on the hydrocracking activity of nióbia-supported nickel and molybdenum catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 178, p. 29-38, 1999.

ENCARNAÇÃO, Ana Paula Gama. **Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação. Uma Avaliação Econômica**. 144 f.: il. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2007.

DUARTE, I.D. et al. Variação da composição de ácidos graxos dos óleos de polpa e amêndoa de macaúba. 4° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. 7° Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas. Óleos. Gorduras e Biodiesel. Belo Horizonte. Minas Gerais. 05 a 08 de Outubro de 2010. p. 63-64.

DONDUR et al. Comparative study of the active sites in zeolites by diferente probe molecules. J. Serb. Chem. Soc. v.70, no.3, p. 457–474, 2005.

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Descobrindo o poder da macaúba. 2006. Disponível em: <http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2006/foldernoticia.2006-04-03.3722359657/noticia.2006-04-26.0919750710/>. Acesso em: 03 set. 2012.

ENTABAN: Entaban Ecoenergéticas do Brasil Ltda. Macaúba. Disponível em: <http://www.entabanbrasil.com.br/>. Acesso em: jul. 2012.

FARIA, W. L. S.; CARVALHO, L. M.; MONTEIRO JÚNIOR, N.; VIEIRA, E. C. CONSTANTINO. A. M.; SILVA, C. M.; ARANDA, D. A. G.; Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise. Angra dos Reis. Brasil. 2003.

FARIA, L. A. **Hidrólise do óleo da amêndoa da macaúba com lipase extracelular de *Colletotrichum gloesporioides* produzida por fermentação em substrato líquido**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos)-Faculdade de Farmácia. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. [s.n.]. 2010.

FLORENTINO, A.; CARTRAUD, P.; MAGNOUX, P.; GUISNET, M. Textural. acidic and catalytic properties of niobium phosphate and of niobium oxide. **Applied Catalysis A: General**. v.89, p. 143-153, 1992.

GELBARD, G.; BRES, O; VARGA, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. ^{1}H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with metanol. **JAOCS**, v. 72, no. 10, p.1239-1241, 1995.

GERARD, H.; DELFORT, B.; LE PENNEC, D.; BOURNAY, L.; CHODORGE, J-A. Biodiesel Production by a Continuous Process Using a Heterogeneous Catalyst. **Fuel Chemistry** Division Preprints. v. 48, no. 2, p. 636-638, 2003.

GIANNETO, G. **Zeolitas. caracteristicas. propriedades y aplicaciones industrials**. Caracas: EdiT. 1990.

GONÇALVES, J. A.; ROCHA, L. L.; DOMINGOS, A. K.; JORDAO, R. G.; ABREU, F. R. & ARANDA, D. A. Análise de reatividade e modelagem empírica da esterificação de compostos modelos sobre ácido nióbico para produção de biodiesel. Anais do Congresso Brasileiro de Catálise. ISSN 1980-9263. p. 7, 2007.

GRYGLEWICZ, S. Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation Using Heterogeneous Catalysts. **Bioresource Technology**. v. 70, p. 249-253, 1999.

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

HASHIMOTO, K.; MASUDA, T.; MORI, T. A Method for Calculating Activation Energy Distribution of Desorption from Temperature-Programmed Desorption Spectrum of Ammonia. In: MURAKAMI, Y.; IIJIMA, A.; WARD, J.W. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 28, p. 503-510. Japan: Elsevier. c1986. 1091p. ISBN 978-0-44-498981-9. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299109609137. Acesso em: set. 2012.

HAYES, Daniel. An Examination of Biorefining Processes. Catalysts and Challenges. **Catalysis Today**. v. 145, p. 138–151, 2009.

HIANE, P. A.; RAMOS, M. I. L.; FILHO, M. M. R.; PEREIRA, J. G. Composição centesimal e perfil de ácidos graxos de alguns frutos nativos do Estado de Mato Grosso do Sul. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos. v. 10. n. 1. p. 35-42. 1992.

_____; FILHO, M.M.R.; RAMOS, M. L.; MACEDO, M. L. B. Bocaiúva. Acrocomia *Aculeata* (Jacq.) Lodd. Pulp and kernel oils: characterization and fatty acid composition. **Journal Food Technology**. v.8, n.3, p. 256 – 259, 2005.

ICDD-International Centre for Diffraction Data. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Selected powder diffraction data for metals and alloys. Newton Square. PA: JCPDS. 1978. 2v. (PUBL.DBMA-1-27).

IIZUKA, T.; OGASAWARA, K.; TANABE, K**.** Acidic and catalytic properties of niobium pentaoxide**. Bull. Chem. Sot. Jpn**. v.56, no. 10, p. 2927-2931, 1983.

JEHNG, J.M.; WATCHS, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of Niobium oxides. **Chemical Materials**. v.3, no. 1, p.100-107, 1991.

JOTHIRAMALINGAM, R.; WANG, M.K. Review of Recent Developments in Solid Acid. Base. and Enzyme Catalysts (Heterogeneous) for Biodiesel Production via Transesterification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 48, no.13, p. 6162-6172, 2009.

KAO, H-M.; CHEN, Y-C.; TING, C-C.; CHEN, P.T.; JIANG, J-C. Characterization of extraframework aluminum in H-mordenite dealuminated with ammonium hexafluorosilicate. **Catalysis Today**. v. 97, no.1, p. 13–23, 2004.

KALTNER, et al. Viabilidade técnica e econômica de produção de ésteres de úleo de palma, para utilização como substituto de óleo diesel, na Amazônia. Embrapa Amazônia Oriental. Documentos, 193. Belém, 2004. 54 p. ISSN 1517-2201.

KISS, A.A.; DIMIAN, A.C.; ROTHENBERG, G. Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production –Towards Sustainable Energy. **Adv. Synth.Catal.** v. 348, p. 75-81, c2006.

KNOTHE, G. Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ^{1}H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, **JAOCS**, v. **77**, no. 5, p. 489, 2000.

_____. et al. **Manual do Biodiesel**. The Biodiesel Handbook. Tradução Pereira. L.R. São Paulo: E. Blücher. 2006. 352 p.

_____. **The Biodiesel Handbook**. 2 ed.. Urbana Illinois: AOCS Press. 2010. 516p.

KOLTUNOV, K.Y.; SOBOLEV, V. Efficient cleavage of cumene hydroperoxide over HUSY zeolites: The role of Bronsted acidity. **Applied Catalysis A: General**. v. 336, p. 29–34, 2008.

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**. v. 28, p. 500–518, 2010.

LIMA, Layla Leão. **Produção de biodiesel a partir da hidroesterificação dos óleos de mamona e soja**. xxii. 236. il. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)- Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2007.

LIMA, J.R.O. **Síntese e caracterização físico-química, térmica e espectroscópica de biodiesel de babaçu (Orbignya sp.), tucum (Astrocaryum vulgare), macaúba (Acrocomia aculeata) e soja (Glycine max) por rota alcalina metílica e etílica**. 109 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Centro de Ciências Naturais. Universidade Federal do Piauí. Teresina. 2005.

_____; SILVA, R. B.; SILVA, C. M. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp*.) obtido por via etanólica. **Química Nova**. v.30, p. 600, 2007.

LORENZI, G. M. A. C.; NEGRELLE, R. R. B. Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd. Ex Mart.: Aspectos ecológicos. usos e potencialidades. 2006.

LOTERO, E. et al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Ind. Eng. Chem.Res.** v.44, no. 14, p. 5353–536, 2005.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de Zeólita para uso em catalise. Química Nova. v. 24. p. 885-892. 2001. Disponivel em: <http://www.scielo.br>. Acesso em: 22 jun. 2012.

LUTZ, W.; ENKE, D.; EINICKE, W-D.; TÄSCHNER, D.; KURZHAL, S. E. Mesopores in USY Zeolites. **Z. Anorg. Allg. Chem.**. v. 636, p. 2532–2534, 2010.

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

MARTIN, R.L.; SCHITINE, W.J.; CASTRO, F.P. Texture. surface acidic and catalytic properties of niobium phosphate. **Catalysis Today**. v.5, p.483-491, 1989.

MAURER, S. M.; KO, E. I. Structural and acidic characterization of nióbia aerogels. Journal of Catalysis. v. 135, no. 1, p. 125-134, 1992.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Techno-Economic Study of Different Alternatives for Biodiesel Production. **Fuel Processing Technology**. v.89, no. 8, p. 740-748, c2008.

MDA-Ministério do Desenvolvimento Agrário. Viabilidade de extração óleo de dendê no Estado do Pará. Projeto biodiesel - Convênio UFV/MDA. Viçosa. 2007.

MDCI - Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. Secretaria de Tecnologia Industrial. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Brasília: STI/CIT. 1985.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification-A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.10, p. 248–268, 2006.

MELERO, J.A.; IGLESIAS, J.; MORALES, G. Heterogeneous Acid Catalysts for Biodiesel Production: Current Status and Future Challenges. **Green Chemistry**. v.11, no. 9, p.1285-1308, 2009.

MILINSK, Maria Cristina**. Análise comparativa entre oito métodos de esterificação na determinação quantitativa de ácidos graxos em óleo vegetal**. xii. 92 f.: il. Tese (doutorado)-Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 2007.

MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolisis and methyl esterifications for biodiesel productions in two-step supercritical methanol process. **Fuel**. v. 85, p. 2479-2483, 2006.

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: Livraria Varela. 1998.

MOTOIKE, S.Y. **Potencial das palmáceas na produção de agrocombustíveis.** 2008. Trabalho apresentado no Congresso Brasileiro de Agrobioenergia & Simpósio Internacional de Biocombustíveis. Uberlândia. 2008. Disponível em: < http://www.entabanbrasil.com.br/index.php?pagina=macauba/pesquisas-ufv>. Acesso em: 20 jun. 2012.

MOTTA, P; CURRI, N.; GOMES, J.B. Ocorrência da macaúba em Minas Gerais: relação com atributos climáticos. pedológicos e vegetacionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília. v. 37, n.7, p.1023-1031, 2002.

MOURA, J.M.L.N.; GONÇALVES, L.A.G.; GRIMALDI, R.; SOARES, M.S.; RIBEIRO, A.P.B. Otimização das condições de produção de ésteres etílicos a partir de óleo de peixe com elevado teor de ácidos graxos w-3. Quim. Nova. v. 29, p. 956, 2006.

MOURA, Kátia Regina Marques. **Otimização do processo de Produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicado um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avalição da estabilidade térmica**. 126p. Tese (Doutorado) – Departamento de Química. Universidade Federal de Paraíba. João Pessoa. 2008.

MUNIYAPPA, P.R.; BRAMMERY, S.C. Improved Conversion of Plant Oils and Animal Fats into Biodiesel and Co-Product. **Bioresource Technology**. v.56, p. 19–24, 1996.

MUNHOZ, et al. Frutos de bocaiúva: caracterização física e perfil de ácidos graxos dos óleos. Cadernos de Agroecologia. v. 6. n. 2. 2011. ISSN 2236-7934. Disponível em: <http://www.aba-agroecologia.org.br/ojs2/index.php/cad/article/view/13112>. Acesso em: 12 dez. 2012. In: XX SICAT - Simpósio IberoAmericano de Catálise. 2006. Gramado. Anais do XX SICAT - Simpósio Ibero-Americano de Catálise. 2006. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). 2008.

MURAKAMI, Y.; IIJIMA, A.; WARD, J.W. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 28. Japan: Elsevier. c1986. 1091p. ISBN 978-0-44-498981-9. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299109609137. Acesso em: 05 set. 2012.

NAG, Ahindra. **Biofuels Refining and Performance**.1.ed. Estados Unidos: McGraw-Hill. c2008. 348p. ISBN 978-0-07-148970-6.

NAKAJIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; KONDO, J.N.; HAYASHI, S.; HARA, MICHIKAZU. $Nb_2O_5.nH_2O$ as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. **J. Am. Chem. Soc.** v.133, no. 12, p. 4224–4227, 2011.

NASCIMENTO, R. F.; MARIANO, R.G.B; BRÍGIDA, A.I.S.. ROCHA-LEÃO, M.H.; FREITAS, S.P. Produção de biodiesel a partir do óleo ácido de macaúba usando lipase

imobilizada em fibra de coco. Revista de Química Industrial – 1º Trimestre 2010. Disponível em: <http://www.abq.org.br/rqi/2010/726/RQI-726-pagina20-Producao-de-biodiesel-a-partir-do-oleo-acido-de-macauba-usando-lipase-imobilizada-em-fibra-de-coco.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2012.

NELSON, R.G.; SCHROCK, M.D. Energetic and Economic Feasibility Associated with the Production. Processing. and Conversion of Beef Tallow to A Substitute Diesel Fuel. **Biomass Bioenergy**. v. 30, p. 584–591, 2006.

NETO, M.. Hidroesterificação: tecnologia de segunda geração na produção de Biodiesel. Disponível em: <http://biocombustiveis brasil.blogspot.com/2008/05/hidroesterificao-tecnologia-de-segunda.html>. Acesso em: 03 abr. 2012.

NGAOSUWAN, K.; LOTERO, E.; SUWANNAKARN, K.; GOODWIN, J.G.; PRASERTHDAM, P.; Hydrolysis of triglycerides using solid acid catalysts. **Industrial Engineering Chemical Research**. v. 48, p. 4757 – 4767, 2009.

NREL-National Renewable Energy Laboratory. Biodiesel Handling and Use Guidelines.4 ed. 2009. Disponível em: <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/pdfs/43672.pdf>. Acesso em: 24 abr. 2011.

NOVAES, R.J. **Contribuição para o estudo do coco macaúba**. Tese (Doutorado em ciências agrárias)-Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo. Piracicaba. São Paulo. 1952.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation. characterization. and application in heterogeneous catalysis. Chemical Reviews. v. 99, n. 12, p. 3603-3624. Dec. 1999. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 11 set. 2012.

OKASAKI, S.; WAD, N. Surface properties and catalytic activities of amorphous niobium phosphate and a comparison with those of H_3PO_4-treated niobium oxide. **Catalysis Today**. v.16, p.349-359, 1993.

OKAZAKI, S.; KUROSAKI, A. Acidic properties and catalytic activities of niobic acid treated with phosphoric acid. **Catalysis Today**. v.8, n. 1, p. 113-122, 1990.

OKUHARA, T. Water-tolerant solid acid catalysts. **Chem Rev**. v.10, n.102, p. 3641–3665. 2002.

OLIVEIRA, L. C. **Uso integrado do método QFD e de técnica estatísticas de planejamento e análise de experimentos na etapa do projeto do produto e do processo**. 270p. Dissertação (Mestrado)-Engenharia de Produção. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 1999.

PARADIGMA, A. Macaúba: Aspectos da Cultura. 2010. Disponível em: <http://www.paradigma.ind.br/index.php?option=com_content&view= article&id = 35&Itemid=80>. Acesso em: 24 jul. 2012.

PEREIRA, P.H.F.; SILVA, M.L.C.P. da. Estudo da adsorção de surfactante catiônico na matriz inorgânica nióbia fosfatada hidratado. **Química. Nova**. v. 32. n. 1. 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100002&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 22 set. 2012. .

PIGHINELLI, A.L.M.T.; PARK, K.J.; RAUEN, A.M.; ANTONIASSI, R. Otimização da transesterificação de óleo de girassol. Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília-DF. v.2, p. 90-95, 2006.

PIGHINELLI, A.L.M.T. Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica. 80 p. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Engenharia Agrícola. UNICAMP. Campinas. 2007.

PISARELLO, M. L.; CORDEIRO, C. S.; QUERINI, C. A. Anales del XV Congreso Argentino de Catálisis. La Plata. Buenos Aires. 2007.

PRASETYOKO, D.; RAMLI, Z.; ENDUD, S.; NUR, HADI. Characterization and catalytic performance of niobic acid dispersed over titanium silicalite. **Advances in Materials Science and Engineering**. v. 2008, p.1-12, 2008.

RAMOS, A. W. Delineamento de experimentos. Pro 2712 – controle da qualidade. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2005. Disponível em: http://www.prd.usp.br/. Acesso em: 10 ago. 2012.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Rev. Virtual Quim.** v. 3, no. 5, p. 385-405, 2011. Disponível em: <http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/190/191>. Acesso em: 15 set. 2012.

RAMOS, M. I. L. et al. Bocaiuva (Acrocomia aculeata (Jacq) Lodd) improved Vitamin A status in rats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 22, n. 8, p. 3186-3190, 2007.

RANGEL, et al. Natureza do coque formado sobre a mordenita durante a transalquilação de benzeno. **Quim. Nova**. v. 26. n. 3. p. 305-308. 2003.

REZENDE, Jaqueline Ribeiro de. Desacidificação de Óleo de Macaúba por Extração Líquido-Líquido para Produção de Biodiesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga. Bahia. 2009.

RITER, H.Y. et al. Estudo comparativo de duas zeólitas naturais visando ao controle da concentração de nitrogênio disponível no solo para plantas sob adubação. 31ª Reunião Anual

da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). 2008. Disponível em: <http://sec.sbq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T1110-1.pdf>. Acesso em: 10 set. 2012.

ROCHA., L. L. L.; RAMOS, A.L.D.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; FURTADO, N. C.; TAFT, C. A.; ARANDA, D.A.G. Production of Biodiesel by a Two-Step Niobium Oxide Catalyzed Hydrolysis and Esterification. **Letters in Organic Chemistry**. v. 7, p. 571-578, 2010.

RODRIGUES, Hugo de Souza. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos por reações de transesterificação a partir do óleo da palmeira latino americana macaúba.** ***Acronomia aculeata***. 241 p.: il.; 30 cm. Tese (Doutorado em Ciências)-Departamento de Química. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. São Paulo. 2007.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. Planejamento de experimentos. 1 ed. Campinas: 2005.

ROSENBACH, N. JR.; MOTA, C. J. A. A DFT–ONIOM study on the effect of extra-framework aluminium on USY zeolite acidity. **Appl. Catal. A Gen.**. v. 336, no.1-2, p. 54-60, 2008.

RURAL SEMENTES. Macaúba - alternativa econômica para produção de óleos e tortas. 2008. Disponível em: <http://www.ruralsementes.com.br/produtos/Maca%C3%BAba%20-%20Caracter%C3%ADsticas%20e%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20%C3%B3leo%20[Modo%20de%20Compatibilidade].pdf>. Acesso em: 08 jun. 2011.

SANO, T.; YAMANHITA, N.; IWAMI, Y.; TAKEDA, K.; KAWAKAMI, Y. Estimation of dealumination rate of ZSM-5 zeolite by adsorption of water vapor. **Zeolites**. v. 16, no.4, p. 258- 264, 1996.

SEBRAE. Cartilha Biodiesel. 1 ed. 2008. 63p. Disponível em: <http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/BDS.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/$File/NT00035116.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2012.

SCHUMACHER, L. G; BORGELT, S. C.; FOSSEEN, D.; GOETZ, W.; HIRES, W. G. Heavy-duty engine exhaust emission tests using methyl ester soybean oil/diesel fuel blends**.** **Bioresource Technology**. v. 57, no.1, p. 31-36, 1996.

SEMWAL, S. et al. Biodiesel Production Using Heterogeneous Catalysts. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 2151–2161, 2011.

SHELDON, R. A. Homogeneous and heterogeneous catalytic oxidations with peroxide reagents. **Top. Curr. Chem.** v. 164, p. 21-43, 1993.

SILVA, C.C.M.; SILVA, M.V.L.; SANTOS Jr., J.R. Estudo das características físico-químicas de ésteres etílicos obtidos a partir do óleo de mamona. *Ricinus communis L*. Resumos da 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas-MG. 2005.

SILVA, M.J.; AUGUSTI, R.; ROBLES-DUTENHEFNER, P.; SILVA, K.A. Esterificação de ácidos graxos em fase líquida catalisada pelo heteropoliácido H3PW12O40 em sistemas homogêneos. In: XX SICAT - Simpósio IberoAmericano de Catálise. 2006. Gramado. Anais do XX SICAT - Simpósio Ibero-Americano de Catálise. 2006.

SILVA, M. R; LACERDA, D. B. C. L; SANTOS, G.G; MARTINS, D. M. O. Caracterização química de frutos nativos do cerrado. Revista Ciência Rural. v. 38, n.6, setembro, p. 49-52, 2008a.

SILVA, I.C.C.; PONTES, F.S; COURI, S.; ARAUJO, M.M.; FREITAS, S.P. Extração combinada do óleo de macaúba: tecnologia enzimática e prensagem hidráulica. 5° Congresso Nacional de Plantas Oleaginosas. Óleos. Gorduras e Biodiesel. v. 1, p. 1-10. Lavras. [s.n.]. 2008b.

_____. Uso de Processos Combinados para Aumento do Rendimento da Extração e da Qualidade do Óleo De Macaúba. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química. Universidade Federal de Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009.

SILVA, J.B.; RODRIGUES, J. A. J. Sintese. caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São Jose dos Campos. 2010. Disponível em: http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/05.27.16.36. Acesso em: 22 abr. 2012.

SINGH, A.P.; HE, B.; THOMPSON, J.; VAN GERPEN, J. Process optimization of Biodiesel Production using Different Alkaline Catalysts. **Applied Engineering in Agriculture**. v. 22, no. 4, p. 597-600, 2006.

SMART, L.; MOORE, E. **Solid State Chemistry. An introduction**. Chapman & Hall: London. 1992.

SOLOMONS, T.W.; FRYHLE, C. B.. **Química Orgânica**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC. 2006. 766 p.

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; BARBOSA, R.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. Eur. Polym. J. v. 43, p. 3671, 2007.

SZPIZ, R.R.. LAGO, R.C.A.. JABLONKA, F.H.; PEREIRA, D.A. Óleos de macaúba: uma alternativa para a oleoquímica. Comunicado Técnico. Embrapa CTAA. v. 14, p. 1-10, 1989.

STELZER, J.; PAULUS, M..; HUNGER, M. Hydrophobic properties of all-silica zeolite beta. **Microporous Mesoporous Mater**. v. 22, p.1-8,1998.

STERN, R.; HILLION, G.; ROUXEL, J-J; LEPORQ, S. US Patent 5908946. 1999.

STCP Engenharia de Projetos. Caracterização das oleaginosas para produção de biodiesel. 2006. Disponível em: http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_5.pdf. Acesso em: 25 ago. 2012.

SUAREZ, P. et al. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis. Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. **Quím.Nova**. v.30, n.3, p. 667-676, 2007. ISSN 0100-4042.

SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 6 ed. Editora LTC. Rio de Janeiro. 2000.

SWERN, D.; MATTIL, K.F.; NORRIS, F.A. AND STIRTON. A. Industrial Oil and Fat Products. J. Bailey's 3rd Ed. p. 208. 1964.

VASUDEVAN, P.T.; BRIGGS. M. Biodiesel Production—Current State of the Art and Challenges. **J. Ind. Microbiol. Biotechnology**. v.35, p. 421–430, 2008.

TAVARES, E. Nióbio: a riqueza que o Brasil despreza. Revista Decifra-me. Em Atualidades. Ciência & Tecnologia. Meio Ambiente. 2010. Disponível em: < http://revistadeciframe.com/2010/03/01/niobio-a-riqueza-que-o-brasil-despreza> Acesso em: 03 de ago. de 2012.

TÁVORA, F. L. Biodiesel e Proposta de um Novo Marco Regulatório: Obstáculos e Desafios. Textos para Discussão 116. Senado Federal. Brasília. 2012. Disponível em: http://www.senado.gov.br/senado/conleg/textos_discussao/TD116-FernandoLagaresTavora.pdf. Acesso em: 11 nov. de 2012.

TEIXEIRA, Evilácio Luz. Produção de biodiesel através da hidroesterificação do óleo de andiroba (Carapa guianensis. Aubl.) via Catalise Heterogênea Acida. 88 f. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará Belém. 2011.

TEIXEIRA, L. C. Produção de biodiesel. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 79-86, 2005. Disponível em: http://. Acesso em: 01 nov. de 2012.

USHIKUBO, T.; KOIKE, Y.; WADA, K.; XIE, L.; WANG, D.; GUO, X. Study of the structure of niobium oxide by X-ray absorption fine structure and surface science techniques. **Catalysis Today**. v. 28, no. 1-2, p. 59-69, 1996.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated Biodiesel Production: a Comparison of Different Homogeneous Catalyst Systems. **Bioresource Technology.** v.92, p. 297-305, 2004.

XIE, W.; LIE, H. Alumina-Supported Potassium Iodide as A Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Soybean Oil. **J. Mol. Catal. A**. v. 255,. p.1-9, 2006.

YAN, S.; DIMAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S.O.; NG, K.Y.S. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. **Top.Catal**. v. 53, p. 721–736, 2010.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**. v. 78, p. 47–64, 2003.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**. v. 89, p. 1-16, 2003a.

_____. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology**. v. 90, p. 229-240, 2003b.

_____. Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water. **Catal. Sci. Technol**.. v. 2, p. 2485-2491, 2012.

ZHEN-CHEN, T. et al. Phosphoric Acid Modified Nb_2O_5: A Selective and Reusable Catalyst for Dehydration of Sorbitol to Isosorbide. **Bull. Korean Chem. Soc**. v. 31, no. 12, p.3679-3683, 2010.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – PARÂMETROS OPERACIONAIS POR CROMATOGRAFIA GASOSA - DETECTOR POR IONIZAÇÃO DE CHAMA (DIC).

a. Determinação do perfil de ácidos graxos

Os parâmetros de operação estabelecidos após verificação da melhor condição de resolução foram:

- *Volume injetado:* 1 µL;
- *Injetor split:* razão de 50:1;
- *Temperatura do injetor:* 250ºC;
- *Gás de arrastre:* Hélio (99,95%), com velocidade linear 36,7 cm/s;
- *Fluxo da Coluna:* 1,4 mL/min;
- *Programação da temperatura do forno:* 50°C por 1 minuto; de 50°C a 150°C (gradiente de 25°C por minuto) e isoterma por 1 minuto; de 150°C a 200°C (gradiente de 4°C por min) e isoterma por 3 min; de 200°C a 240°C (gradiente de 5°C por min) e isoterma por 5 min;
- *Temperatura do detector:* 280ºC; o gás auxiliar (make-up) foi N2 a 30 mL/min, H2 (30 mL/min) e ar sintético (300 mL/min)

b. Determinação do teor de éster

Os parâmetros de operação foram:

- *Volume injetado*: 1 µL;
- *Injetor split*: razão de 50:1;
- *Temperatura do injetor*: 250ºC;
- *Gás de arrastre*: Hidrogênio (99,95%), com velocidade linear 26,5 cm/s;
- *Fluxo da Coluna*: 1 mL/min;
- *Programação da temperatura do forno:* 60°C por 2 minutos; de 60°C a 200°C (gradiente de 10°C por minuto); de 200°C a 240°C (gradiente de 5°C por min) e isoterma por 15 minutos;
- *Temperatura do detector:* 280ºC; o gás auxiliar (make-up) foi N_2 a 30 mL/min, H_2 (30 mL/min) e ar sintético (300 mL/min).

c. Determinação dos teores de Glicerina Livre, Glicerina Total, Mono, Di e Triglicerídeos em Biodiesel

Os parâmetros de operação foram:

- *Volume injetado*: 1 µL;
- *Injetor on-column*: 60ºC por 1 min. 60°C até 380°C (gradiente de 20°C/min) por 10 min;
- *Gás de arrastre*: Hidrogênio (99,95%), com velocidade linear 26,5 cm/s;
- *Fluxo da Coluna*: 3 mL/min;
- *Programação da temperatura do forno*: 50°C por 1 minuto; de 50°C a 180°C (gradiente de 15°C por minuto); de 180°C a 230°C (gradiente de 7°C por min); de 230ºC a 380ºC (gradiente de 30°C por min) e isoterma por 10 minutos;
- *Temperatura do detector:* 380ºC; o gás auxiliar (make-up) foi N_2 a 30 mL/min, H_2 (30 mL/min) e ar sintético (300 mL/min).

d. Determinação do teor de metanol em Biodiesel

Os parâmetros de operação foram:

- *Volume injetado*: 500 µL;
- *Injetor split*: razão de 50:1;
- *Temperatura do injetor*: 150ºC;
- *Gás de arrastre*: Hélio (99,95%), com pressão de 40kPa;
- *Fluxo da Coluna*: 3 mL/min;
- *Programação da temperatura do forno*: 50°C por 3 minutos; de 50°C a 220°C (gradiente de 30°C por minuto) e isoterma por 3 minutos;
- *Temperatura do detector:* 150ºC; o gás auxiliar (make-up) foi N_2 a 30 mL/min, H_2 (30 mL/min) e ar sintético (300 mL/min).

APÊNDICE 2– PARÂMETROS PARA DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA - COM DETECTOR DE MASSA ACOPLADO (GC-MS).

Os parâmetros de operação estabelecidos após verificação da melhor condição de resolução foram:

- *Volume injetado*: 1 µL;
- *Injetor split*: razão de 50:1;
- *Temperatura do injetor*: 250ºC;
- *Gás de arrastre*: Hélio (99,95%), com velocidade linear 42,4 cm/s;
- *Fluxo da Coluna*: 1,4 mL/min;
- *Programação da temperatura do forno*: 50°C por 1 minuto; de 50°C a 150°C (gradiente de 25°C por minuto) e isoterma por 1 minuto; de 150°C a 200°C (gradiente de 4°C por min) e isoterma por 3 min; de 200°C a 240°C (gradiente de 5°C por min) e isoterma por 11 min;
- *Espectrômetro de massas:* atuou em modo aquisição scan (utilizado para confirmação dos espectros de massas), com temperatura de detector e interface de 200ºC; com o início e o final da relação massa-carga (m/z) de 40 e 1000, respectivamente. A varredura de massas foi iniciada em 1,75 minutos (retirado o tempo de eluição do solvente) e finalizada em 25 minutos. Para a identificação positiva dos picos dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi analisado previamente a mistura constituída de 37 padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos da Sigma ($C_{4:0}$-$C_{24:0}$) comparando o espectro de massas obtido com os padrões existentes na biblioteca (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH) do software GCMSsolution versão 2.5 (Shimadzu). Posteriormente, foi feito o mesmo análise em duplicata para a amostra de óleo de macaúba previamente submetida ao processo de esterificação de Hartman e Lago (1973). A composição fornecida pela cromatografia gasosa e confirmada por espectrometria de massas foi comparada com dados reportados na literatura.

APÊNDICE 3 - ESTRATÉGIA DO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL METÍLICO DE MACAÚBA

Como estratégia do planejamento experimental seguiram-se as seguintes etapas:

a) As variáveis utilizadas nas reações de hidroesterificação foram consideradas com base nos experimentos realizados por Lima (2007): razão molar (RM) água:óleo para as reações de hidrólise e metanol:ácido graxo, para as reações de esterificação; temperatura reacional (T) e teor de catalisador (%C).

b) Inicialmente, as variáveis foram analisadas através de um planejamento experimental fatorial 2^3 com três pontos centrais (PC), totalizando 11 experimentos. Para avaliar a influencia dos fatores, foi utilizado o programa computacional Statistica 8.0 (Statsof, USA);

c) Posteriormente, os termos de interação entre os fatores foram adicionados ao modelo para representar alguma torção que houvesse no plano, pois o planejamento fatorial com dois níveis supõe uma linearidade nos efeitos dos fatores. Deste modo, para os casos em que a curvatura foi importante, os valores independentes dos parâmetros dos termos quadráticos foram determinados, utilizando-se um planejamento composto central. Para esse planejamento foi utilizado o planejamento fatorial 2^3 do item anterior, acrescentando seis pontos axiais e três pontos centrais (PC), totalizando 20 experimentos. A avaliação da influencia dos fatores foi também feita no programa computacional Statistica 8.0;

d) Para os experimentos foi adquirida uma resposta, isto é, uma variável dependente: a conversão de ácidos graxos, através do índice de acidez obtido por titulação ácido-base, para a reação de hidrolise e o rendimento em ésteres, obtido por análise cromatográfica, para a reação de esterificação;

e) Foram calculados os efeitos das variáveis com os respectivos erros, analisando estatisticamente a 95% de limite de confiança ($p < 0,05$);

f) Foram realizadas Análise de Resíduos, que consiste: no Teste de Significância do ajuste do modelo, baseados na Analise de Variância (ANOVA), para verificar a qualidade desse ajuste; na determinação do Coeficiente de Determinação (R^2), que fornece uma medida da proporção da variação (através da Equação de Regressão); e no Teste F, que avalia se essa Análise de Regressão foi significativa ou não;

g) Curvas de Contorno e Superfícies de Respostas foram geradas para definir as faixas operacionais de cada variável, para obter os melhores resultados no processo de produção de biodiesel de macaúba via hidroesterificação.

APÊNDICE 4 – TRATAMENTO DOS DADOS

a. Determinação da massa molar média do óleo de macaúba

O porcentual de ácidos graxos obtidos por cromatografia gasosa foi utilizado para estimar a massa molar média (g/mol) dos ácidos graxos do óleo de macaúba por intermédio da Equação 1, que consiste no somatório do percentual de cada ácido graxo constituinte no perfil cromatográfico, multiplicado pela sua massa molar, e dividido pelo somatório de percentual total dos ácidos graxos identificados no perfil cromatográfico.

$$MM_{ácidos\ graxos} = \frac{\sum(\%ácido\ graxo \times MM_{\ ácido\ graxo}}{\sum \%ácido\ graxos} \qquad \text{(Equação 1)}$$

Com esse resultado a massa molar média do óleo de macaúba (triacilglicerídeos) pode ser estimada como se mostra na Equação 2.

$$MM_{óleo} = 3 \times (MM_{ácidos\ graxos}) + 38 \qquad \text{(Equação 2)}$$

Onde o $MM_{óleo}$ representa a massa molar média do óleo vegetal (g/mol); $MM_{ácidosgraxos}$ é a massa molar dos ácido graxos (g/mol); e 38 é a diferença entre a massa molar da glicerina (92 g/mol) e as três moléculas de água (18 g/mol) que substituem a glicerina.

b. Determinação da massa molar média corrigida do óleo de macaúba

Uma vez que a acidez do óleo da polpa de macaúba, pelas dificuldades associadas a colheita e pós-colheita do fruto, é geralmente muito elevada (acima de 15%), foi utilizada uma correção no cálculo da massa molar média, para desprezar a influencia dos ácidos graxos já presentes no óleo vegetal bruto sobre o cálculo da conversão de ácidos graxos gerados na reação de hidrólise. Logo, a massa molar média corrigida do óleo de macaúba foi estimada utilizando a Equação 3 a seguir:

$$MM_{óleo\ corrigida} = \frac{3 \times \left(MM_{ácidos\ graxos} \times \%_{ácido\ graxos\ livres}\right)}{100} + \frac{MM_{óleo} \times (100 - \%_{ácido\ graxos\ livres})}{100} \qquad \text{(Equação 3)}$$

c. Determinação do índice de acidez dos ácidos graxos produzidos

O índice de acidez das amostras de graxos produzidos foi determinado em triplicata, utilizando a Equação 4, descrita abaixo.

$$IAA = \frac{V_{NaOH} \times f \times 5{,}61}{m} \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde: m é a massa da amostra, V_{NaOH} é o volume de NaOH gasto em cada titulação ácido-base, utilizando fenolftaleína como indicador, f é o fator da solução de hidróxido de sódio 5,61 é o equivalente-grama do KOH.

d. Determinação do porcentual dos ácidos graxos produzidos após a aplicação dos métodos de esterificação com uso da padronização interna

A concentração do porcentual dos ácidos graxos obtidos após a aplicação dos métodos de esterificação foi calculada de acordo com a Equação 5.

$$\%_{ácidos\ graxos} = \frac{(A_x) \cdot (M_{C23:0})}{(A_{C23:0}) \cdot (M_a)(f_{CEA})} x\ 100 \quad \text{(Equação 5)}$$

Em que: A_x = área do ácido graxo X; $M_{C23:0}$ = massa do tricosanoato de metila em miligramas; $A_{C23:0}$ = área do tricosanoato de metila em miligramas; M_a= massa da amostra em gramas; F_{CEA} = fator de conversão de éster para ácido graxo.

A partir desses resultados foi calculada a massa molar média dos ácidos graxos nas amostras hidrolisadas do óleo de macaúba.

e. Determinação da conversão de ácidos graxos produzidos na reação de hidrólise

As percentagens de conversões das reações foram estimadas a partir da Equação 6 abaixo:

$$C(\%) = \frac{IAA - IAO}{IAB - IAO} x\ 100 \quad \text{(Equação 6)}$$

Onde, IAA seria o índice de acidez obtido, IAO o índice de acidez do óleo de macaúba e IAB o índice de acidez do branco (ácido oléico puro, ácido graxo maioritário do óleo de macaúba).

f. Determinação da conversão de ésteres metílicos produzidos na reação de esterificação

As percentagens de conversões das reações foram estimadas a partir da Equação 7 abaixo:

$$C(\%) = \frac{IAB - IAA}{IAB} x\ 100$$ (Equação 7)

Onde, IAB o índice de acidez do branco da amostra (ácidos graxos do óleo hidrolisado) e IAA seria o índice de acidez da alíquota coletada a cada tempo de reação. Deste modo, pode ser determinado o qual catalisador tem maior desempenho para gerar ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de macaúba.

g. Determinação do rendimento na purificação dos ácidos graxos

Para avaliar o sucesso do ensaio experimental, deve ser calculado o rendimento da purificação realizada. Sabe-se que a massa inicial de cada ensaio foi 250 g. Assim, para o cálculo dos rendimentos (η), foi usada a Equação 7.

$$\eta_{ácidos\ graxos} = \frac{m_{final}\ ácidos\ graxos}{m_{incial}\ ácidos\ graxos}$$ (Equação 7)

h. Determinação do porcentual de ácidos graxos por meio do porcentual de éster metílico de ácido graxo com uso do método de normalização de área

Para a determinação do porcentual de éster pelo método de normalização foi utilizada a Equação 8:

$$Éster\,(\%) = \frac{Área_{\ éster\ metílico}}{Área_{\ total}} x\ 100$$ (Equação 8)

Contudo, como os componentes injetados no cromatógrafo a gás são ésteres, mas o interesse é o quantificar os ácidos graxos há necessidade de se utilizar um fator de conversão para corrigir a resposta diferencial do detector entre um éster metílico e o seu ácido graxo correspondente, este fator é denominado de fator de conversão de éster para ácido (f_{CEA}). O f_{CEA} é determinado dividindo-se a massa molar do éster pela massa molar do ácido graxo correspondente, conforme mostra a Equação 9:

$$f_{CEA} = \frac{MM_{éster}}{MM_{ácido\ graxo}}$$ (Equação 9)

O éster metílico de um determinado ácido graxo apresenta o grupo metil (CH_3) em substituição ao átomo de H. Assim, o éster metílico apresentará maior resposta no detector de

ionização em chama em relação ao acido graxo correspondente, pois o (CH_3) do éster contribui para aumentar o número de carbonos ativos (C*) em relação ao ácido graxo.

Por tanto, na expressão em ácidos graxos deve-se corrigir, conforme a Equação 10 abaixo, que converte o porcentual de ésteres em porcentual de ácidos graxos:

$$\%_{ácidos\ graxos} = \sum \frac{\%_{éster}}{f_{CEA}} \quad \text{(Equação 10)}$$

Onde: %ácidos graxos é o percentual dos ácidos graxos; f_{CEA} é fator de conversão de éster para ácido; e % éster é o percentual do éster metílico de ácido graxo.

i. Determinação do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos do biodiesel de macaúba

A quantificação do teor de éster (% m/m) foi efetuada em relação ao padrão interno, nonadecanoato de metila ($C_{19:0}$), segundo a Equação 11 a seguir:

$$C = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{W_{EI}}{W} x\ 100 \quad \text{(Equação 11)}$$

Onde: ∑A é o somatório das áreas de ésteres metílicos ($C_{6:0}$ a $C_{24:1}$), A_{EI} = Área correspondente ao padrão interno $C_{19:0}$, W_{EI} é a massa (mg) do $C_{19:0}$, e W é a massa (mg) da amostra.

j. Determinação do teor de éster no espectro de RMN-^{1}H

Os teores foram obtidos por meio da Equação 12 a seguir:

$$C(\%) = 100 \times (2A_{EM}/3A_{\alpha-CH_2}) \quad \text{(Equação 12)}$$

Onde: A_{EM} ao valor de integração dos hidrogênios dos ésteres metílicos e $A_{\alpha\text{-}CH2}$ igual ao valor de integração dos hidrogênios metilênicos.