



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ELINÉIA CASTRO COSTA**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E  
BURITI (*Mauritia flexuosa* L.) VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA**

**BELÉM - PA**  
**2011**

**Elinéia Castro Costa**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E BURITI (*Mauritia flexuosa L.*) VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte integrante dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

**ORIENTADORES:**

Prof. Dr.Ing. Nélio Teixeira Machado

Pr<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

**BELÉM - PA  
2011**

**ELINÉIA CASTRO COSTA**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E BURITI (*Mauritia flexuosa L.*) VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA**

DATA DA AVALIAÇÃO: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

CONCEITO: \_\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado**  
(Orientador - FEQ/ITEC/UFPA)

---

**Pr<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza**  
(Membro – EQ/UFRJ)

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marilena Emmi Araújo**  
(Membro – FEQ/ITEC/UFPA)

---

**Prof. Dr. Antônio Manuel Rodrigues**  
(Suplente – FEA/ITEC/UFPA)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho a meus pais e irmãs pelo apoio e incentivo e a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para minha formação como pessoa e profissional.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e aos irmãos que nos apóiam e inspiram durante nossa existência.

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr.Ing. Nélio Teixeira Machado pela orientação. A professora Mariana Mattos da Escola de Química da UFRJ, pela ajuda na parte experimental deste trabalho.

A todos os colegas do Laboratório de Operações e Separação (LAOS/UFFPA) pela ajuda no desenvolvimento da parte experimental, em especial a Daniel N. Santos, Raimunda Nonata C. Branco, Henrique Fernandes F. Brasil, Ana Raquel O. Louzeiro e Jéssica Maria M. Costa pela ajuda indispensável. Aos colegas do laboratório *Greentech* pela ajuda, informações e conhecimentos compartilhados, em especial a Carla Cristina C. M. da Silva e Jussara Araújo.

A fundação de Amparo à pesquisa do Estado do Pará (FAPESPA) pela concessão da bolsa.

A todos os colegas de curso, em especial a Camila de Cássia R. Batista, Marcilene S. Silva, Gabriela C. Marques, Júlio C. F. Rosas e Evilácio Luz Teixeira.

*Há dois tipos de sabedoria: a inferior e a superior. A sabedoria inferior é dada pelo quanto uma pessoa sabe e a superior é dada pelo quanto ela tem consciência de que não sabe. Tenha a sabedoria superior. Seja um eterno aprendiz na escola da vida.*

*(Chico Xavier)*

## RESUMO

Neste trabalho, foi avaliada a transesterificação etílica dos óleos de palma (*Elaeis guineensis*) e buriti (*Mauritia flexuosa*) via catálise homogênea utilizando-se hidróxido de potássio (KOH) e catálise heterogênea utilizando-se hidrotalcita à razão 0,33 (Al/Al+Mg), como catalisadores da reação. No processo de produção via catálise homogênea foram testadas duas metodologias de purificação dos ésteres etílicos, a tradicional que utiliza água aquecida como agente de separação, e um processo através do qual é realizada a aplicação integrada de um conjunto de operações de separação físicas (decantação, centrifugação, e filtração) e térmicas (evaporação e desidratação a vácuo), o qual não adiciona água ou outro agente de separação. Os resultados mostraram que a metodologia sem a adição de água apresentou os melhores resultados quanto ao rendimento e conversão. Na catálise homogênea o melhor resultado com o óleo de palma, foi obtido a 60 °C, 1 % de KOH e 1:6 de razão molar, purificado sem a adição de água, tendo sido alcançado um teor de ésteres igual a 97,26 %, enquanto, para o óleo de buriti obteve-se um teor de ésteres igual a 95,60 % na amostra obtida a 70 °C, 3 % de KOH e 1:6 de razão molar, purificada sem a adição de água. No caso da catálise heterogênea, os melhores resultados foram obtidos com o óleo de buriti onde se alcançou um teor de ésteres e 95,79 % a 230 °C, 1:15 de razão molar e 5 % de hidrotalcita, enquanto, com óleo de palma obteve-se teor de ésteres de 92,43 % a 230 °C, 1:15 de razão molar e 3% de hidrotalcita. A avaliação e análise dos dados experimentais da transesterificação etílica dos óleos de palma (*Elaeis guineensis*) e buriti (*Mauritia flexuosa*) via catálise homogênea e heterogênea mostrou que os melhores resultados foram obtidos via catálise homogênea, utilizando-se o óleo de palma como matéria prima de partida, e a metodologia de purificação sem adição de água.

## ABSTRACT

In this work, it was evaluated the ethylic transesterification of palm (*Elaeis guineensis*) and buriti (*Mauritia flexuosa*) oils through homogeneous catalysis using potassium hydroxide (KOH) and heterogeneous catalysis using hydrotalcite at the ratio 0.33 (Al/Al+Mg) as catalysts in the reaction. In the production process via homogeneous catalysis two methods of purification of the ethylic esters were tested: the traditional, that uses heated water as an agent of separation, and a process by which it is made the integrated application of a set of physical separation operations (decanting, centrifugation and filtration) and thermal ones (evaporation and vacuum dehydration) and no water or other agent of separation is added. The results showed that the method without the addition of water presented the best results in terms of yield and conversion. In homogeneous catalysis the best result with palm oil was obtained at 60 °C, 1% KOH and 1:6 molar ratio, purified without the addition of water, having reached an ester content equal to 97.26%, whilst for the buriti oil, it was achieved an ester content equal to 95.60% in the sample obtained at 70 °C, 3% KOH and the molar ratio of 1:6, purified without the addition of water. Regarding the heterogeneous catalysis, the best results were obtained with the buriti oil where it was reached an ester content of 95.79% at 230 °C, molar ratio of 1:15 and 5% of hydrotalcite, while with the palm oil, it was obtained an ester content of 92.43% at 230 °C, molar ratio of 1:15 and 3% hydrotalcite. The evaluation and analysis of experimental data of the ethylic transesterification of palm (*Elaeis guineensis*) and buriti (*Mauritia flexuosa*) oils via homogeneous and heterogeneous catalysis showed that the best results were obtained by homogeneous catalysis, using palm oil as starting raw material and the methodology of purification without the addition of water.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b>	Representação de um triglicerídeo	20
<b>Fotografia 1</b>	Dendezeiro e fruto (Dendê)	23
<b>Fotografia 2</b>	Buritizeiro e fruto (Buriti)	26
<b>Figura 2</b>	Reação genérica de transesterificação	32
<b>Figura 3</b>	Transesterificação de óleo vegetal	33
<b>Figura 4</b>	Mecanismo da transesterificação catalisada por base (SCHUCHARD <i>et al</i> , 1998).	34
<b>Figura 5</b>	Reação de saponificação	35
<b>Figura 6</b>	Estrutura esquemática da Brucita $Mg(OH)_2$ , (CREPALDI e VALIM, 1998)	40
<b>Figura 7</b>	Esquema tridimensional da estrutura das argilas aniônicas, (CREPALDI e VALIM, 1998)	40
<b>Fotografia 3</b>	Neutralização do óleo de Buriti	47
<b>Fotografia 4</b>	Estufa utilizada na desidratação do óleo dos óleos de Buriti e Palma	48
<b>Fotografia 5</b>	Fotografia do óleo de Buriti	50
<b>Fotografia 6</b>	Densímetro utilizado na determinação da massa específica	50
<b>Fotografia 7</b>	Viscosímetro utilizado nos experimentos	51
<b>Fotografia 8</b>	Reator utilizado nas reações em meio homogêneo	55
<b>Fluxograma 1</b>	Fluxograma do processo de extração líquido-líquido	57
<b>Fluxograma 2</b>	Fluxograma do processo físico de separação	59
<b>Fotografia 9</b>	Esquema de síntese da hidrotalcita por co-precipitação	61
<b>Fotografia 10</b>	Reator utilizado nas reações de transesterificação em meio heterogêneo	62
<b>Esquema 1</b>	Esquema das reações referentes ao método do glicerol enzimático	64
<b>Fotografia 11</b>	Equipamento utilizado na determinação do teor de água	66
<b>Fotografia 12</b>	Aparelho utilizado na determinação da estabilidade a oxidação	67
<b>Fotografia 13</b>	Amostra de biodiesel de buriti durante o processo de lavagem	71
<b>Fotografia 14</b>	Amostra de biodiesel de palma após permanecer 24 horas em repouso para separação das fases	71
<b>Fotografia 15</b>	Amostra de biodiesel de palma obtida a 230 °C, e 3 % de KOH	77
<b>Fotografia 16</b>	Amostra de biodiesel de buriti obtida a 230 °C, com o auxílio de catalisador heterogêneo	79

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Triacilgliceróis no Óleo de Palma	24
<b>Tabela 2</b>	Composição em ácidos Graxos do Óleo de Palma	25
<b>Tabela 3</b>	Características Físico-Químicas do Óleo de Palma	26
<b>Tabela 4</b>	Composição em Ácidos Graxos de alguns Óleos Vegetais	28
<b>Tabela 5</b>	Composição do Óleo Extraído da Polpa e da Casca do Buriti, com CO <sub>2</sub> Supercrítico	29
<b>Tabela 6</b>	Acidez, Carotenóides e Tocoferóis para Amostras Industriais e Artesanais de Óleo de Buriti	30
<b>Tabela 7</b>	Características Físico-Químicas do Óleo de Buriti	30
<b>Tabela 8</b>	Controle de Qualidade do Biodiesel	46
<b>Tabela 9</b>	Condições Operacionais Utilizadas nos Experimentos de Transesterificação Homogênea	54
<b>Tabela 10</b>	Condições Utilizadas nos Experimentos onde se utilizou Reator Tipo Autoclave para Reação Homogênea	56
<b>Tabela 11</b>	Composição Química Elementar das Hidrotalcitas Produzidas por Silva, 2008.	60
<b>Tabela 12</b>	Características Texturais da Hidrotalcita produzida por Silva, 2008.	60
<b>Tabela 13</b>	Condições Operacionais utilizadas nos Ensaios com Catálise Heterogênea	63
<b>Tabela 14</b>	Neutralização dos Óleos de Palma e Buriti	68
<b>Tabela 15</b>	Características Físico-Químicas do Óleo de Buriti	68
<b>Tabela 16</b>	Características Físico-Químicas do Óleo de Palma	69
<b>Tabela 17</b>	Composição Química do Óleo de Buriti	69
<b>Tabela 18</b>	Composição Química do Óleo de Palma	70
<b>Tabela 19</b>	Rendimento, Teor de Glicerol Total e Conversão dos Ensaios 1 a 4	70
<b>Tabela 20</b>	Resultados da Análise Cromatográfica das Amostras referentes aos Ensaios de 1 a 4	73
<b>Tabela 21</b>	Caracterização Físico-Química das Amostras referentes aos Ensaios de 1 a 4	74
<b>Tabela 22</b>	Caracterização das Amostras Correspondentes aos Ensaios de 5 a 9	75
<b>Tabela 23</b>	Rendimento e Teores de Ésteres dos Ensaios 10, 11, 12 e 13	76

<b>Tabela 24</b>	Resultados dos ensaios realizados em meio heterogêneo	78
<b>Tabela 25</b>	Caracterização das Amostras referentes aos Ensaios 14, 15, 16, 17 e 18	79
<b>Tabela 26</b>	Caracterização das Amostras referentes aos Ensaios 14, 15, 16 E 17	80
<b>Tabela 27</b>	Efeito da Temperatura nas Reações Heterogêneas	81

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
<b>3.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
3.1	DEFINIÇÃO DE BIODIESEL	18
3.2	VANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL	18
3.3	ÓLEOS VEGETAIS	19
<b>3.3.1</b>	<b>Uso dos Óleos Vegetais como Combustível</b>	<b>21</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Óleo de Palma (<i>Elaeis guineensis</i>)</b>	<b>23</b>
<b>3.3.2.1</b>	<b>Origem e Composição do Óleo de Palma</b>	<b>23</b>
<b>3.3.2.2</b>	<b>Características Físico-Químicas do Óleo de Palma</b>	<b>26</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Óleo de Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i>)</b>	<b>26</b>
<b>3.3.3.1</b>	<b>Características da Planta do Buriti</b>	<b>26</b>
<b>3.3.3.2</b>	<b>Características do óleo de Buriti</b>	<b>28</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Refino de Óleos Vegetais</b>	<b>30</b>
3.4	MÉTODOS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL	32
<b>3.4.1</b>	<b>Transesterificação</b>	<b>32</b>
<b>3.4.1.1</b>	<b>Transesterificação por Catálise Homogênea em Meio Básico</b>	<b>33</b>
<b>3.4.1.2</b>	<b>Transesterificação por Catálise Heterogênea</b>	<b>37</b>
<b>3.4.1.2.1</b>	<b>Hidrotalcita</b>	<b>38</b>
3.5	MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL	43
3.6	ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL	45
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>47</b>
4.1	MATÉRIA PRIMA	47
4.2	NEUTRALIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE PALMA ( <i>Elaeis guineensis</i> ) E BURITI ( <i>Mauritia flexuosa</i> )	47

4.3	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS DE PALMA ( <i>Elaeis guineensis</i> ) E BURITI ( <i>Mauritia flexuosa</i> )	49
4.3.1	Índice de Acidez	49
4.3.2	Massa Específica	50
4.3.3	Viscosidade Cinemática	50
4.3.4	Índice de Saponificação	51
4.3.5	Índice de Refração	52
4.3.6	Teor de Água	52
4.3.7	Determinação da Composição Química dos Óleos	52
4.4	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS DE PALMA ( <i>Elaeis guineensis</i> ) E BURITI ( <i>Mauritia flexuosa</i> )	53
4.4.1	Transesterificação Alcalina em Meio Homogêneo	54
4.4.1.1	Procedimentos de Purificação utilizando-se água como agente de Separação	56
4.4.1.2	Procedimentos de Purificação sem Adição de Água	58
4.4.2	Transesterificação Alcalina em Meio Heterogêneo	60
4.4.2.1	Preparação das Hidrotalcitas Al-Mg	60
4.4.2.2	Procedimentos Experimentais para as Reações em Meio Heterogêneo	61
4.5	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL	63
4.5.1	Determinação do Teor de Glicerol Total pelo Método do Glicerol Enzimático	63
4.5.2	Análises Cromatográficas	64
4.5.3	Teor de Água	66
4.5.4	Resíduo de Carbono	66
4.5.5	Ponto de Fulgor	66
4.5.6	Estabilidade a Oxidação	67
4.5.7	Ponto e Entupimento de Filtro a Frio	67
4.5.8	Corrosividade em Lâmina de Cobre	67
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	68

5.1	NEUTRALIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE PALMA E BURITI	68
5.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS DE PALMA E BURITI	68
<b>5.2.1</b>	<b>Composição Química dos Óleos de Palma e Buriti</b>	<b>69</b>
5.3	TRANSESTERIFICAÇÃO	70
<b>5.3.1</b>	<b>Etanólise Alcalina em Meio Homogêneo</b>	<b>70</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Etanólise Alcalina em Meio Heterogêneo</b>	<b>77</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Efeito do Tipo e do Aumento da Porcentagem de Catalisador</b>	<b>80</b>
<b>5.3.4</b>	<b>Efeito do Aumento de Temperatura</b>	<b>81</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>82</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>83</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O termo biodiesel é usado para designar os ésteres obtidos pela alcoólise ou transesterificação catalítica de óleos vegetais ou gorduras animais. O biodiesel tem sido considerado um potencial substituto do diesel de petróleo, pois é compatível com motores de compressão-ignição, tendo características muito semelhantes ao petrodiesel podendo também ser misturado a este em qualquer proporção.

Dentre as principais vantagens do biodiesel em relação ao diesel estão, o fato de: ser biodegradável; ser derivado de matérias-primas renováveis de ocorrência natural, reduzindo assim a dependência atual aos derivados de petróleo; gerar redução nas principais emissões presentes nos gases de exaustão (com exceção dos óxidos de nitrogênio, NO<sub>x</sub>); possuir um alto ponto de fulgor o que lhe confere manuseio e armazenamento seguros (KNOTHE et al., 2006).

A alcoólise de óleos é feita, visando-se, principalmente a redução da viscosidade, que causa problemas sérios nos motores quando da utilização de óleos não modificados. Dentre os problemas de maior ocorrência nos motores podemos citar depósitos excessivos de carbono e a obstrução de filtros de óleos e bicos injetores. A modificação é realizada pela reação do óleo vegetal com um intermediário ativo, formado pela reação de um álcool com um catalisador (PARENTE, 2003). Podem ser usados, como catalisadores, ácidos ou bases. A catálise básica homogênea é a mais largamente adotada, principalmente, com bases fortes como NaOH e KOH, devido aos altos níveis de conversão e ao baixo custo destes catalisadores. Quanto ao álcool são preferíveis os de cadeia curta, e geralmente são utilizados metanol ou etanol. A utilização de metanol é preferida devido aos custos deste álcool, bem menores que os do etanol, porém, a utilização de etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol não levantar tantas preocupações relacionadas com a toxicidade. Outra razão que pode levar a escolha do álcool etílico é o fato de, no Brasil, a produção deste álcool, a partir de cana de açúcar, ser altamente difundida e alvo de vários programas de incentivo governamental, o que favorece a produção e a utilização.

Quanto ao óleo, o Brasil tem capacidade de produzir combustíveis alternativos a partir de diversas espécies de oleaginosas, embora um interesse maior venha sendo dado à soja. No entanto, ao observarmos as características edafoclimáticas de algumas regiões, o dendezeiro

mostra-se como uma das culturas mais promissoras para a produção de óleo e sua conversão em bicomcombustível, via reação de transesterificação. Pois, além de o plantio só precisar de renovação a cada 25 anos, tem uma produção de óleo por hectare de área plantada muito maior que a de diversas outras culturas (mamona, girassol e soja). Além disso, do ponto de vista ambiental também é uma ótima alternativa, visto que, a árvore possui grande potencial para absorver gás carbônico, perdendo apenas para o eucalipto, e contribui para a recuperação de áreas degradadas se o plantio for feito em áreas sem cobertura vegetal. A região amazônica possui uma ampla diversidade de oleaginosas. Dentre essas oleaginosas podemos citar o buriti (*Mauritia flexuosa*), abundante nas regiões alagadas como, por exemplo, Baixo Tocantins e Ilha do Marajó, no Estado do Pará. A polpa seca do fruto do buritizeiro contém aproximadamente 35% de óleo com alto teor de triacilgliceróis insaturados. O processamento do buriti (*Mauritia flexuosa*) em regiões com alta densidade desta espécie vegetal poderia viabilizar a inserção das populações locais na produção do óleo vegetal, gerando alternativas concretas de geração renda, ao mesmo tempo em que, o óleo bruto do buriti, poderia ser utilizado como matéria prima para a produção de biocombustíveis.

Enquanto combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação (RAMOS, 1999). Por isto, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos de forma a aperfeiçoar o processo de produção de biocombustíveis, reduzindo os custos com matérias-primas, energia e a separação dos co-produtos da reação.

Neste sentido, este trabalho traz a investigação das melhores condições de produção e purificação de biodiesel a partir de óleo bruto de dendê e de buriti utilizando-se álcool etílico e catalisadores alcalinos (a catálise básica é muito mais rápida implicando em economia de energia) em meio homogêneo e heterogêneo.

Foi realizada, primeiramente, uma etapa de pré-tratamento do óleo visando sua adequação às condições exigidas para o bom andamento da reação via catálise alcalina. Posteriormente, os experimentos de transesterificação foram realizados de forma a verificar a influência do tipo de purificação e catalisador no rendimento do processo e na qualidade do produto final.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral a produção de ésteres etílicos a partir dos óleos de buriti (*Mauritia flexuosa*) e palma (*Elaeis guineensis*), via alcóolise em meio alcalino homogêneo e heterogêneo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a caracterização físico-química dos óleos de palma e buriti;
- Realizar a etanólise dos óleos de palma e buriti via catálise homogênea e heterogênea;
- Testar uma metodologia de purificação de ésteres etílicos que não introduza água ao processo;
- Avaliar o efeito do tipo de catalisador (homogêneo e heterogêneo) na transesterificação dos óleos de palma e buriti;
- Caracterizar o biocombustível obtido.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 DEFINIÇÃO DE BIODIESEL

No Brasil, a Lei 11.097/05 define biodiesel como “um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”. O biodiesel, no Brasil, é regulamentado pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis), através da resolução 07/2008.

No mercado de biocombustível convencionou-se adotar a expressão BX para designar a mistura óleo diesel/biodiesel, definida pela Resolução ANP 07/2008 como “o combustível comercial composto de (100-X) % em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente”.

#### 3.2 VANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL

Dentre as inúmeras vantagens da inserção do biodiesel na matriz energética brasileira, destaca-se a imensa variedade de matérias-primas oleaginosas com potencial para a produção de biodiesel. Além dessa, existem outras vantagens mais específicas para a utilização do biodiesel e dentre elas podemos destacar, as vantagens ecológicas, pois, a emissão de gases da combustão dos motores que operam com biodiesel não contém óxidos de enxofre, principal causador da chuva ácida e de irritações das vias respiratórias. A produção agrícola que origina as matérias primas para o biodiesel capta CO<sub>2</sub> da atmosfera durante o período de crescimento e apenas uma parte desse CO<sub>2</sub> é liberada durante o processo de combustão nos motores, ajudando a controlar o “efeito estufa”, causador do aquecimento global do planeta. O uso do biodiesel reduz as emissões do monóxido de carbono (CO), do material particulado (MP), do óxido de enxofre (SO<sub>x</sub>), dos hidrocarbonetos totais (HC) e de grande parte dos hidrocarbonetos tóxicos, que apresentam potencial cancerígeno. No entanto, as emissões dos óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) aumentam em relação ao diesel mineral, não sendo, entretanto, impedimento para a disseminação do biodiesel devido às grandes vantagens em relação aos outros poluentes. É um incremento pequeno se comparado com as reduções de grande magnitude dos outros poluentes. Existem alguns estudos em andamento visando a redução de

formação do óxido de nitrogênio pelo uso do biodiesel. Há várias estratégias possíveis, como a mudança do tempo de injeção do combustível, a utilização de catalisadores adequados e como mais um exemplo, a identificação da fonte ou propriedade do biodiesel que pode ser modificada para reduzir as emissões de NOx [CARTONI, 2009]; e as vantagens técnicas, pois, o biodiesel possui um ponto de combustão (149°C) maior do que o do diesel (51°C), o que implica em equipamentos mais seguros, aumento da vida útil dos motores devido o seu poder lubrificante, não exigência de armazenamento especial, além de poder ser utilizado puro ou misturado em qualquer motor convencional a diesel. Possui um maior índice de cetano, o que compensa seu menor poder calorífico frente ao diesel mineral (PIANOVSKI, 2002).

Do ponto de vista social o programa nacional para produção e utilização do biodiesel foca a inclusão social, através da agricultura familiar. Estudos desenvolvidos pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Ministério da Integração Nacional e Ministério das Cidades mostram que a cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel produzido com a participação da agricultura familiar poderia gerar cerca de 45mil empregos no campo, com uma renda média anual de aproximadamente R\$ 4.900,00 por emprego. Admitindo-se que para 1 emprego no campo são gerados 3 empregos na cidade, seriam criados, então, 180 mil empregos. Numa hipótese otimista de 6% de participação da agricultura familiar no mercado de biodiesel, seriam gerados mais de 1 milhão de empregos. Faz-se, a seguir, uma comparação entre a criação de postos de trabalho na agricultura empresarial e na familiar. Na agricultura empresarial, em média, emprega-se 1 trabalhador para cada 100 hectares cultivados, enquanto que na familiar a relação é de apenas 10 hectares por trabalhador. A cada 1% de participação deste segmento no mercado de biodiesel, são necessários recursos da ordem de R\$ 220 milhões por ano, os quais proporcionam acréscimo de renda bruta anual ao redor de R\$ 470 milhões. Ou seja, cada R\$ 1,00 aplicado na agricultura familiar gera R\$ 2,13 adicionais na renda bruta anual, o que significa que a renda familiar dobraria com a participação no mercado de biodiesel (SILVA, 2008).

### 3.3 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos e as gorduras são compostos, predominantemente, por Triglicerídeos. Quimicamente, os triglicerídeos ou triacilgliceróis são ésteres de ácidos graxos com glicerol.

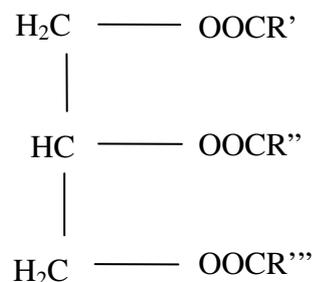
Os triacilgliceróis de óleos e gorduras contêm tipicamente diferentes tipos de ácidos graxos. Assim, dependendo da composição em ácidos graxos do triacilglicerol o óleo ou gordura apresenta características peculiares.

*Ácidos Graxos:* ocorrem como substâncias livres e esterificadas, sendo a maior parte encontrada esterificada com o glicerol (Glicerídeos). Quanto maior o peso molecular do ácido graxo maior o ponto de fusão. Os ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos, isso é devido à configuração *cis* da ligação dupla presente, interferir com a organização cristalina, reduzindo a atração de Van der Waals, entre as moléculas. O mesmo se aplica aos triacilgliceróis, os formados, principalmente, de ácidos graxos saturados possuem pontos de fusão elevados e são sólidos à temperatura ambiente. São o que chamamos de gorduras. Os de grande proporção de ácidos graxos insaturados e poliinsaturados possuem pontos de fusão mais baixos e são comumente designados de óleos.

Os ácidos graxos livres são responsáveis pela acidez dos óleos e podem ser neutralizados durante o refino com a adição de soluções aquosas de álcalis (neutralização). Entre os ácidos graxos de maior frequência na natureza estão os ácidos insaturados: oléico, linoléico, linolênico, araquidônico e erúico; e os saturados: burítico, cáprico, láurico, mirístico, e palmítico dentre outros. Os ácidos graxos saturados de cadeia curta, como láurico, mirístico e palmítico, quando presentes nas oleaginosas tornam, estas, fontes potenciais para a produção de biodiesel devido à estabilidade de oxidação destes ácidos.

*Glicerídeos:* são o produto da reação de uma molécula de glicerol com até três de ácido graxo, e dependendo da posição dos ácidos graxos na molécula de glicerol recebe a nomenclatura tri, di ou monoglicerídeo. A figura 1 representa uma molécula de triglicerídeo:

Figura 1 - Representação de um triglicerídeo



*Não - Glicerídeos:* Além dos glicerídeos presentes no óleo vegetal bruto, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos tais como fitoesteróis, ceras

hidrocarbonetos, carotenóides, tocofenóis e fosfatídeos. Dentre esses merecem destaque os tocofenóis e principalmente os fosfatídeos (MORETTO *et al*,1998).

Os fosfatídeos assim como os sabões e detergentes se dissolvem em meio aquoso formando micelas, pois suas moléculas possuem parcelas hidrofílicas e hidrofóbicas. Os sítios hidrofóbicos (apolares) continuam em ambiente apolar (no interior da micela), os hidrofílicos (polares) são expostos a um ambiente polar (aquele da fase aquosa). As superfícies das micelas são carregadas negativamente, por isso elas se repelem e ficam dispersas na fase aquosa (SOLOMONS, 2002). Ao adicionarmos água ao óleo, há a formação das micelas, ou seja, os fosfatídeos se insolubilizam e podem ser removidos. Este processo é conhecido como degomagem.

Os tocofenóis são antioxidantes que conferem ao óleo bruto maior estabilidade a rancidez oxidativa. Entretanto, nas etapas de refino, especialmente na neutralização e clarificação, há uma perda de tais agentes e os óleos vegetais passam a ter menor estabilidade à oxidação e/ou rancificação. Esta tendência, que compromete a qualidade do óleo para fins alimentícios, também pode ser transferida para a transesterificação, constituindo-se um problema crítico para viabilidade técnica do biodiesel (MORETTO *et al*,1998).

### **3.3.1 Uso dos Óleos Vegetais como Combustível**

A biomassa tem atraído muita atenção nos últimos tempos, pois, se trata de uma fonte de energia renovável e sua utilização de forma sustentável não provoca danos ao meio ambiente. Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, os óleos vegetais têm sido largamente investigados como candidatos a programas de energia renovável, pois proporcionam uma geração descentralizada de energia e um apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e socioambientais de difícil solução (RAMOS, 2003).

A utilização de óleos vegetais virgens, como combustíveis alternativos, esbarra em algumas limitações, relacionadas a problemas como, a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor, a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores, a diluição parcial do combustível no lubrificante, o comprometimento da durabilidade do motor e um aumento considerável em seus custos de manutenção (RAMOS, 2003). Segundo Peterson *et al.* (1983), esses problemas

estão relacionados a alta viscosidade e baixa volatilidade dos óleos vegetais *in natura*, que após longos períodos de utilização nos motores podem ocasionar nestes, a formação de depósitos de carbono por combustão incompleta, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de polimerização (no caso de óleos poli-insaturados) e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção.

Para contornar esses problemas foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo para que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao seu uso como combustível. Assim, em meados da década de 70, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através da reação de transesterificação, cujos objetivos eram os de melhorar a sua qualidade de ignição, reduzir o seu ponto de fluidez, e ajustar os seus índices de viscosidade e densidade específica (SHAY, 1993, STOURNAS et al., 1995; MA e HANNA, 1999 apud RAMOS, 2003). Esta reação produz uma mistura de ésteres cujas propriedades se assemelham as do diesel de petróleo. Esta mistura é denominada de biodiesel.

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino (CANAKCI e VAN GERPEN, 2001), porém, a maioria dos óleos vegetais, que se enquadram na categoria de óleos fixos ou triglicéridicos, pode ser transformada em biodiesel.

A determinação de qual óleo será o de maior foco para a produção de biocombustível varia de acordo com os interesses de cada região. Fatores como clima, geografia e economia devem ser levados em consideração na determinação desta escolha. As matérias-primas mais utilizadas incluem os óleos de palma, soja, algodão e mamona, além dos óleos de menor produção como o de babaçu (KNOTHE, 2002).

Os óleos vegetais mais comuns, cuja matéria prima é abundante no Brasil, são soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma (PENILDO, 1981), embora, em termos de produção de biodiesel um interesse maior venha sendo dado à soja.

### 3.3.2 Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*)

#### 3.3.2.1 Origem e Composição do Óleo de Palma

A ANVISA (Agência Nacional da Vigilância Sanitária), órgão que regulamenta os óleos e gordura vegetais comercializados no país, define através da Resolução Nº 270 de Setembro de 2005, o óleo de palma como “o óleo ou gordura comestível obtido do mesocarpo de frutos da *Elaeis guineensis* (palmeira) através de processos tecnológicos adequados”, e o classifica da seguinte maneira:

- *Óleo ou gordura de palma* - óleo ou gordura, obtidos pelos processos de extração e refino;
- *Óleo ou gordura de palma bruto ou Azeite de dendê* - óleo ou gordura obtido pelo processo de extração;
- *Óleo ou gordura de palma virgem* - é o óleo ou gordura, obtidos unicamente por processos mecânicos ou outros meios físicos e que não tenha sido submetido a outro tratamento que não a lavagem, decantação, centrifugação e filtragem.

O óleo de palma é obtido a partir do fruto da palmeira conhecida como dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jacq). A Fotografia 1 apresenta fotografias do dendezeiro e seu fruto.

Fotografia 1- Dendezeiro e fruto (Dendê)



Fonte 1 - cpatu.embrapa.br

O Dendezeiro é originário da costa oriental da África (Golfo da Guiné), é uma palmeira perene que começa a produzir ao final do terceiro ano de plantio, produzindo de 6 a 8 toneladas de cacho por hectare, atingindo pico de produção no oitavo ano quando produz de 25 a 28 toneladas de cacho por hectare, produção que permanece até o 17º ano, quando começa a declinar, até o final de sua vida útil aos 25 anos.

Dos frutos do dendezeiro (Dendê) é possível extrair dois tipos de óleo: óleo de palma que é extraído da polpa e representa cerca de 22% do peso dos cachos; e óleo de Palmiste, extraído da amêndoa e que representa 2% do peso dos cachos.

O óleo de Palma contém iguais quantidades de ácidos graxos saturados e insaturados: os insaturados incluem 39% de ácido oléico e 10% de ácido linoléico; os saturados incluem 44% de ácido palmítico e 5% de ácido esteárico.

Em virtude da composição peculiar, rica em ácido palmítico, destaca-se o comportamento do óleo nas transições e coexistência de fases sólidas e líquidas que lhe confere uma consistência semi-sólida, permitindo flexibilidade para produzir uma grande variedade de produtos alimentícios (RITTNER, 1996).

CHEN et al., 2005, realizou experimentos para a verificação da composição em triacilgliceróis, do óleo de palma, utilizando a técnica de cromatografia líquida. Os resultados, por ele, obtidos podem ser vistos na Tabela 1:

Tabela 1: Triacilgliceróis no óleo de Palma

<b>Triacilgliceróis</b>	<b>CN: DU</b>	<b>%</b>
OOL	54:4	0,59
MMM	42:0	0,54
PLL	52:4	2,21
MMP	44:0	2,02
POL	52:3	9,92
PPL	50:2	9,00
OOO	54:3	5,53
POO	52:2	25,6
PPO	50:1	29,9
PPP	48:0	4,74
SOO	54:2	2,98
PSO	52:1	5,40
PPS	50:0	1,03
SSO	54:1	0,36

Fonte - CHEN et al., 2005 (Abreviaturas: CN, número de carbonos; DU, grau de insaturação; O, oléico; L, linoléico; M, mirístico; P, palmítico; S, esteárico).

A composição em ácidos graxos pode ser visualizada na Tabela 2 e tem como referência as recomendações da ANVISA.

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos do óleo de Palma

Ácido Graxo	Nomenclatura	g/100g
C 12:0	Láurico	< 0,4
C 14:0	Mirístico	0,5 – 2,0
C 16:0	Palmítico	35,0 – 47,0
C 16:1	Palmitoléico	< 0,6
C 18:0	Estearico	3,5 – 6,5
C 18:1	Oléico	36,0 – 47,0
C 18:2	Linoléico	6,5 – 15,0
C 18:3	Linolênico	< 0,5
C 20:0	Araquídico	< 1,0

Fonte - RDC Nº 270, de 22/09/2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA.

O óleo de palma pode ser fracionado em dois componentes, após o refino: a oleína (60%) e a estearina (40%). A *oleína* é um óleo líquido, destinado para a culinária e a *estearina* pode ser utilizada como gordura na indústria de bolos e biscoitos, servindo também como matéria-prima para a fabricação de margarinas, maioneses e sorvetes. Além disso, pode substituir o sebo na produção de sabões e sabonetes (NATALI, 1996).

Algumas das vantagens da utilização do óleo de palma, como matéria prima, para a produção de biodiesel, estão listadas a seguir:

- As propriedades físico-químicas do óleo de palma são bastante similares ao óleo diesel;
- A planta possui uma alta produtividade (produz até 5 toneladas de óleo/ hectare/ano) produtividade muito maior que da soja, por exemplo;
- Produz o ano inteiro, o que diminui os gastos com estocagem;
- No Brasil, há pesquisas e plantio a mais de 30 anos, e há também tecnologia apropriada para aumentar a área plantada;
- Sob o ponto de vista técnico, não há nenhuma restrição ao uso de óleos vegetais de espécies nativas, a questão seria somente econômica.

### 3.3.2.2 Características Físico-Químicas do Óleo de Palma

A Tabela 3 contém as características físico-químicas do óleo de palma e os valores de referência recomendados pela ANVISA.

Tabela 3 - Características Físico-Químicas do Óleo de Palma

Índices	Unidades	Valores de referência
Massa específica (50 °C / 20 °C)	g/cm <sup>3</sup>	0,891 – 0,899
Índice de refração	-	1,454 – 1,456
Índice de Iodo	g I <sub>2</sub> / 100 g	50 – 60
Índice de Saponificação	Mg KOH / g	190 – 209
Ponto de Fusão	°C	33 - 40
Índice de Acidez para Óleo de palma virgem	mg KOH/g	10,0

Fonte – RDC N° 270, de 22/09/2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA.

### 3.3.3 Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa*)

O óleo de buriti é extraído dos frutos da palmeira conhecida como buritizeiro (*Mauritia flexuosa*). A fotografia 2 apresenta fotografias do buritizeiro e seu fruto.

Fotografia 2 - Buritizeiro e fruto (Buriti).



Fonte - docentesinnovadores.net

#### 3.3.3.1 Características da Planta do Buriti

A *Mauritia flexuosa* é uma planta de origem amazônica, com ampla distribuição na região, ocorrendo na Colômbia, Venezuela, Trinidad, Guianas, Equador, Peru, Bolívia (Santa Cruz) e

no Brasil nos Estados do Amazonas, Bahia, Ceará, Goiás, Maranhão, Minas Gerais, Pará, Piauí, Roraima, São Paulo e Tocantins. Habita os terrenos baixos alagáveis (igapós), às margens de rios e igarapés, formando os característicos miritizais ou buritizais. (FERREIRA, 2005).

O buriti (*Mauritia flexuosa*) é uma palmeira de grande porte capaz de formar extensas populações oligárquicas, os “buritizais”, que podem ocupar áreas contínuas de até 1 milhão de hectares, como ocorre nas cercanias de Iquitos, Peru. (FERREIRA, et. al. *61 reunião anual da SBPC*).

É uma palmeira monocaule, dióica, com 2,8 a 35 m de altura e caule liso medindo de 23 a 50 cm de diâmetro. Suas folhas são do tipo costapalmadas variando de 8 a 25; bainha com 1 a 2,56 m de comprimento; pecíolo 1,6 a 4 m de comprimento; tamanho da folha até 5,83 m de comprimento e com 120 a 236 segmentos. Inflorescência interfoliar, frutos elipsóide-oblongos, cobertos por escamas córneas, medindo entre 3,7 - 5,3 cm de comprimento e 3,0 - 5,2 cm de diâmetro, o *epicarpo* é fino, com coloração marrom ou “marrom - avermelhada” quando maduros e o *mesocarpo* é carnoso com aspecto marcadamente oleoso. (FERREIRA, 2005).

Tradicionalmente é explorada por suas folhas, usadas em artesanatos e móveis, e a polpa dos frutos maduros que, além produzir óleo, é usada na alimentação humana. (FERREIRA, et al. 2009). As folhas são usadas como cobertura para casas, fornecendo ainda fibras para artesanato, empregadas na confecção de esteiras, redes, cordas, chapéus, etc. O buriti também fornece palmito comestível. Do fruto do buriti se extrai o óleo de miriti, comestível e empregado na fritura de alimentos. A sua polpa é bastante apreciada e após a fermentação fornece o vinho de buriti, consumido com açúcar e farinha de mandioca. Também é empregada no preparo de doces, sorvetes, picolés, refrescos, etc. A amêndoa é espessa e duríssima, semelhante ao marfim vegetal, embora de qualidade inferior, presta-se a vários trabalhos, da confecção de botões a pequenas esculturas. Da polpa também se extrai um óleo com características organolépticas de sabor e aroma agradáveis, qualificados por um potencial de pró-vitamina A, que pode ter inúmeras aplicações na indústria de produtos alimentícios como corante natural de margarinas, queijos e algumas massas alimentícias. A cor avermelhada do óleo é usada como envernizantes de couros e peles. Também é remédio energético recomendado como vermífugo (FERREIRA, 2005).

Segundo Ferreira, et. al. (2009), sua exploração extrativista sustentável é desejável porque se contrapõe à agricultura itinerante de queima e derruba e a exploração madeireira predatória, responsáveis por grande parte da degradação ambiental da Amazônia.

A produção do buriti é anual e em indivíduos femininos ocorrendo a cada dois anos, no final do período chuvoso. O número de inflorescência ou de cachos com frutos varia de 5 a 7 por planta por ano, com cerca de 400 a 500 frutos por cacho. A floração ocorre de abril a agosto, frutificando após 9 meses (FERREIRA, 2005).

### 3.3.3.2 Características do óleo de Buriti

O óleo extraído dos frutos do buritizeiro é líquido a temperatura ambiente e apresenta uma coloração vermelho-alaranjada. [...] É também rico em vitamina A ( $18.339 \pm 389$  ppm em 100g) e apresenta grande quantidade de carotenóides ( $1.706 \pm 54$  ppm), sobretudo  $\beta$ -caroteno (FRANÇA et al., 1999).

O óleo de buriti é classificado como um óleo oléico, mesma classificação dada ao azeite de oliva, ao óleo de canola e ao óleo de amendoim, uma vez que este ácido graxo está presente em quantidades bastante elevadas (cerca de 75 % no óleo de buriti) (ALBUQUERQUE et al., 2005).

SILVA (2009) utilizou a Tabela 4 que apresenta os teores de ácidos graxos monoinsaturados, poliinsaturados e saturados de alguns óleos vegetais, para efetuar a comparação entre algumas propriedades do óleo de Buriti e outros óleos vegetais.

Tabela 4 - Composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais

	<b>Monoinsaturados (%)</b>	<b>Poliinsaturados (%)</b>	<b>Saturados (%)</b>
Azeite de Oliva <sup>1</sup>	72,3	11,5	16,2
Buriti <sup>2</sup>	76,0	4,6	19,4
Canola <sup>1</sup>	65,3	27,9	6,8
Castanha do Pará <sup>3</sup>	73,6	5,1	21,3
Óleo de Palma <sup>1</sup>	38,9	9,7	51,4
Soja	23,5	61,0	15,5

Fonte – SILVA, 2009. (<sup>1</sup>ORTHOEFER, 1996, <sup>2</sup>ALBUQUERQUE et al., 2005, <sup>3</sup>SILVA, 2003).

Pode-se observar que o óleo de buriti apresenta teores de ácidos graxos monoinsaturados ligeiramente superiores aos do azeite de oliva e aos do óleo de castanha do Pará, reconhecidos pelo valor na prevenção de doenças cardiovasculares e do colesterol LDL (*Low Density Lipoprotein*). Por outro lado, o teor de ácidos graxos saturados é comparável ao azeite de oliva, óleo de soja e castanha do Pará. Pode-se observar também o reduzido teor de ácidos graxos poliinsaturados o que confere a este óleo uma maior estabilidade oxidativa (SILVA, 2009). Nota-se a diferença entre os óleos de palma e buriti no que se refere aos teores de ácidos graxos mono e poliinsaturados, o que confere a estes óleos características muito distintas, um dos motivos para a escolha destes óleos na execução deste trabalho.

A Tabela 5 apresenta a composição do óleo de Buriti extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico, obtida por Garcia-Quiroz *et al.* (2003).

Tabela 5 - Composição do óleo extraído da polpa e da casca do Buriti, com CO<sub>2</sub> supercrítico.

<b>Substância</b>	<b>Concentração</b>
Carotenóides	(1043 ± 8). 10 <sup>1</sup> ppm
Tocoferóis	(19,6 ± 1) . 10 <sup>3</sup> ppm
Ácido Palmítico	17,34 %
Ácido Oléico	78,73 %
Ácido Linoléico	3,93 %

Além da peculiar composição em ácidos graxos, o óleo de buriti é rico em vitamina E (tocoferóis) e carotenos, principalmente o b-caroteno (precursores de vitamina A), característica de alimentos de intensa coloração alaranjada. Mesmo apresentando características nutracêuticas bastante interessantes, o uso do buriti ainda é muito restrito no Brasil, sendo consumido apenas pela população do Norte e Centro-Oeste do país (FERREIRA, 2007). Esse óleo também tem grande aplicação na indústria de cosméticos, mas não é empregado como óleo vegetal comestível (SILVA, 2009).

Quanto às características físico-químicas do óleo de buriti bruto, esta, bem como a composição e o valor nutricional, pode variar de acordo com a sazonalidade e também com o processo de extração do óleo. Além disso, o manejo inadequado dos frutos na pós-colheita pode levar ao aumento da acidez (hidrólise dos triacilgliceróis), que reduz a estabilidade oxidativa. Isto foi evidenciado em estudo realizado por Silva, 2009, onde três amostras de óleo de buriti disponíveis para comercialização foram adquiridas de empresas nacionais,

juntamente, com duas amostras em uma feira popular da cidade de Guaraí-TO. Em cada uma das amostras foram realizadas as análises físico-químicas em triplicatas, e valores distintos foram obtidos para os índices de acidez bem como para os teores de carotenóides e tocoferóis. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6 - Acidez, carotenóides e tocoferóis para amostras industriais e artesanais de óleo de Buriti

	<b>E<sub>1</sub></b>	<b>E<sub>2</sub></b>	<b>E<sub>3</sub></b>	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>
Acidez (% ác. oléico)	6,2 ± 0,01	2,0 ± 0,06	4,1 ± 0,03	1,8 ± 0,02	1,1 ± 0,02
Carotenóides totais (mg/kg)	252 ± 9	564 ± 16	664 ± 19	1890 ± 112	1661 ± 65
α-tocoferol (mg/kg)	367 ± 22	523 ± 9	329 ± 7	1343 ± 6	1099 ± 9
β-tocoferol (mg/kg)	213 ± 4	269 ± 4	683 ± 23	647 ± 2	918 ± 10

Fonte – SILVA, 2009 (A – amostras extraídas artesanalmente; B – amostras extraídas industrialmente).

A Tabela 7 apresenta algumas características físico-químicas do óleo de buriti, tomando como referência os valores encontrados por ALBUQUERQUE et al., 2005.

Tabela 7 - Características físico-químicas do óleo de Buriti

<b>Índices</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores de referência</b>
Massa específica	g/cm <sup>3</sup>	0,86
Índice de refração (22 °C)	----	1,46
Índice de Iodo	I <sub>2</sub> / 100g	77,2
Índice de saponificação	mg KOH / g amostra	169,9
Melting point	°C	12

Fonte - ALBUQUERQUE *et al.*, 2005

### 3.3.4 Refino de Óleos Vegetais

A qualidade de um óleo vegetal é ditada por uma série de parâmetros físicos e químicos e depende tanto da espécie que lhe deu origem, como das condições climáticas e de cultivo

(SHAHIDI, 2005). Somente a partir de um óleo vegetal bruto de boa qualidade é possível a obtenção de um bom óleo refinado (SILVA, 2009).

Medidas físicas, como a densidade e a viscosidade, dependem da composição em ácidos graxos, componentes minoritários e temperatura, e também podem ser utilizados para certificar a autenticidade do óleo. Estes dois parâmetros já foram vastamente estudados para óleos vegetais, e equações que os relacionam com a temperatura foram propostas (SILVA, 2009). A cor de óleos é um importante indicativo de qualidade. Os compostos coloridos são freqüentemente removidos durante o branqueamento. Por isso, óleos claros são associados à melhor qualidade. Entretanto, em óleos que são consumidos sem refino, estes pigmentos são desejáveis. No caso de óleos com alto teor de carotenóides, tentativas tem sido feitas para retê-los ou recuperá-los, como ocorre com o óleo de palma. Os carotenos são antioxidantes poderosos contra a autoxidação e a fotoxidação. [...] A oxidação dos óleos vegetais pode gerar a formação de compostos indesejáveis, como ácidos, aldeídos e cetonas. Pode ocorrer através de diferentes rotas, como autoxidação, fotoxidação e processos hidrolíticos, sendo que todos eles geram sabor indesejável e produtos nocivos a saúde. O índice de peróxido é o método mais comum de medir a oxidação em lipídeos. Óleos com índice de peróxido acima de 10 meq/kg podem estar em estado de oxidação avançado (SHAHIDI, 2005). A estabilidade oxidativa de óleos vegetais depende primeiramente da composição em ácidos graxos. A presença, de compostos minoritários como carotenos e tocoferóis, também afeta sua estabilidade (SILVA, 2009).

As impurezas nos óleos vegetais consistem de fosfolipídios, complexos metálicos (nomeadamente ferro, cálcio e magnésio), ácidos graxos livres, peróxidos. Essas impurezas estão presentes em solução pura e como suspensão coloidal, e sua remoção é necessária para atingir os padrões de qualidade do óleo acabado para o flavor, aparência, consistência e estabilidade requerida até o fim da utilização e as aplicações do produto. O sistema de processamento primário usado para purificar os óleos vegetais brutos nos Estados Unidos, por exemplo, é uma combinação de Degomagem e refino cáustico (O'BRIEN, 2008).

Segundo O'BRIEN (2008), o óleo bruto pode ser degomado antes de refinação por um tratamento com água, seguido por centrifugação para remover as gomas hidratadas, para a produção de lecitina. Óleos brutos ou degomados são tratados com hidróxido de sódio para saponificar as impurezas, que são removidas por centrifugação na forma de borra. O óleo refinado é lavado com água para remover os traços de sabão, ainda presentes, e novamente

centrifugado para remover o sabão hidratado. O óleo refinado lavado com água é finalmente seco à vácuo para remover os traços de umidade remanescentes. Os padrões de qualidade do óleo refinado são estabelecidos de acordo com a fonte do óleo e a destinação deste. Para o óleo cujos fins sejam alimentícios, por exemplo, existem outras etapas de refino, porém, para fins de produção de biodiesel os fatores que mais afetam a reação podem ser controlados somente, com as etapas de degomagem e neutralização.

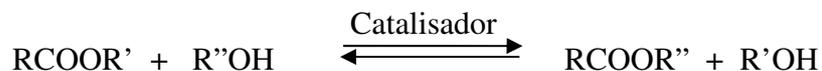
### 3.4 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

A transesterificação através de catálise homogênea em meio básico é o processo mais empregado mundialmente para a produção em larga escala de biodiesel. Porém, o biodiesel também pode ser obtido a partir de outros processos tais como a Esterificação e a Pirólise ou Craqueamento Térmico.

#### 3.4.1 Transesterificação

A transesterificação é o termo genérico usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através do intercâmbio com um alcoóxido. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é chamado de alcoólise (SCHUCHARDT et al., 1998). A figura 2 é uma representação genérica da reação de transesterificação.

Figura 2 - Reação genérica de transesterificação



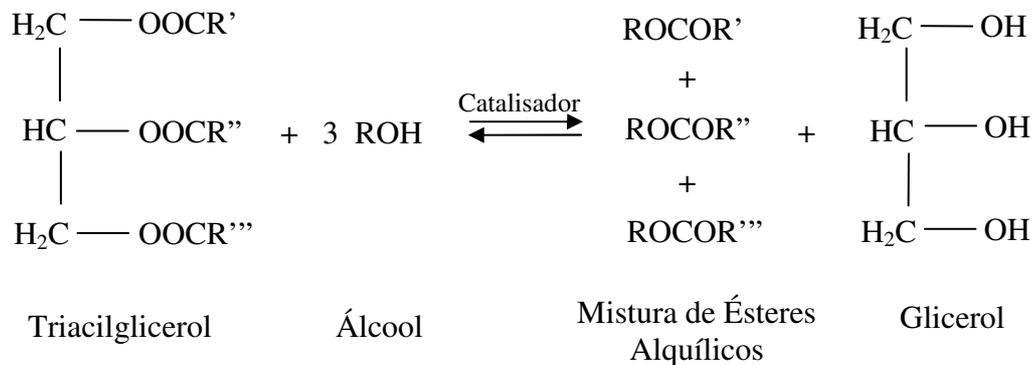
Na transesterificação de óleos vegetais um triacilglicerol reage com um álcool na presença de um ácido ou base forte, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. O processo global é uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis em que são formados di- e monoacilgliceróis como intermediários (SCHUCHARDT et al., 1998). A relação estequiométrica é de 1 mol de triacilglicerol e 3 mol de álcool. O ácido ou base funciona como catalisador para melhorar a taxa de reação e o rendimento. Como a reação é reversível, um excesso de álcool é utilizado para deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos. Entre os alcoóis que podem ser usados no processo de transesterificação,

encontram-se metanol, etanol, n-propanol ou n-butanol. O metanol e o etanol são usados mais freqüentemente, principalmente o metanol por causa de suas vantagens físicas e químicas – álcool de cadeia polar e curta (MA et al., 1999).

O tipo de catalisador (alcalino ou ácido), a razão molar óleo vegetal/álcool, a temperatura e a pureza dos reagentes (principalmente os teores de água e ácidos graxos livres) têm influência sobre o curso da transesterificação e serão discutidos a seguir, com base no tipo de catalisador utilizado.

A figura 3 apresenta é uma representação genérica da reação de transesterificação de um triacilglicerol.

Figura 3 - Transesterificação de óleo vegetal



#### 3.4.1.1 Transesterificação por Catálise Homogênea em Meio Básico

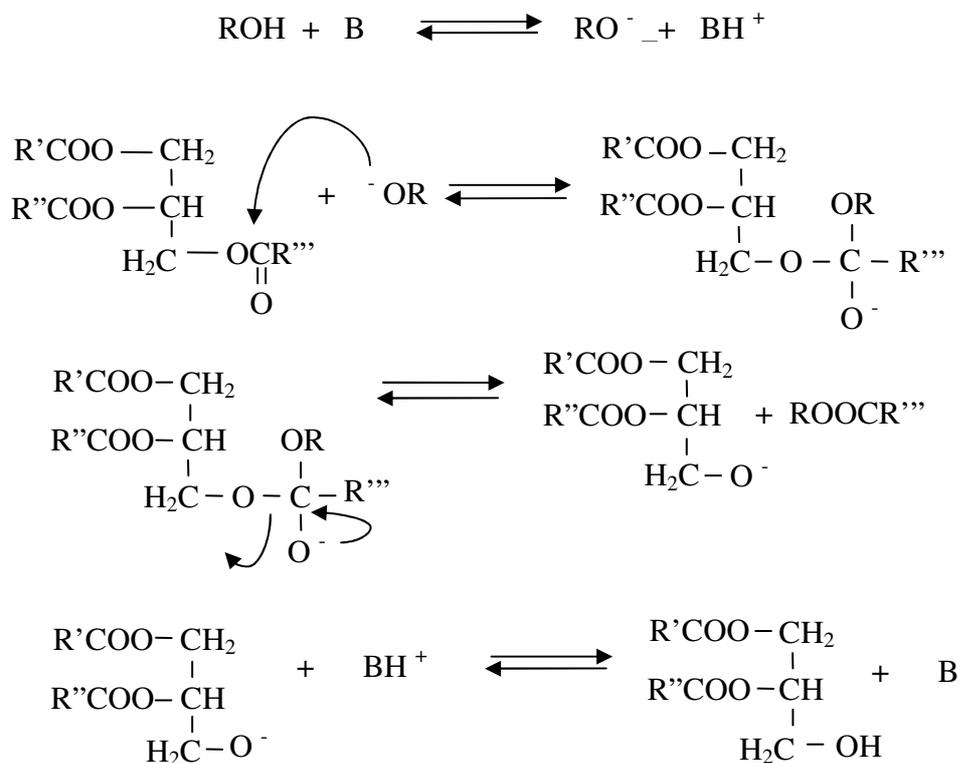
A transesterificação por catálise homogênea em meio básico é muito mais rápida do que a transesterificação homogênea catalisada por ácido, além de apresentar menos problemas em relação à corrosão de equipamentos e é a mais usada comercialmente (KHAN et al., 2002).

As bases que podem ser usadas na reação de transesterificação são: NaOH, KOH, carbonatos e alcoóxidos, tais como metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio (MA et al., 1999).

O mecanismo da transesterificação de óleos vegetais catalisada por base é mostrada na Figura 4. Na primeira etapa a base reage com o álcool, produzindo um alcóxido e protonando o catalisador. O ataque nucleofílico do alcóxido no grupo da carbonila do triacilglicerol gera um intermediário tetraédrico, a partir do qual o éster alquílico e o ânion correspondente do diacilglicerol são formados. Ao final, o catalisador é desprotonado, regenerando, assim, a

espécie ativa, que pode agora reagir com uma segunda molécula do álcool, começando outro ciclo catalítico. Os diacilgliceróis e os monoacilgliceróis são convertidos pelo mesmo mecanismo a uma mistura de ésteres alquílicos e glicerol (SCHUCHARD et al.,1998).

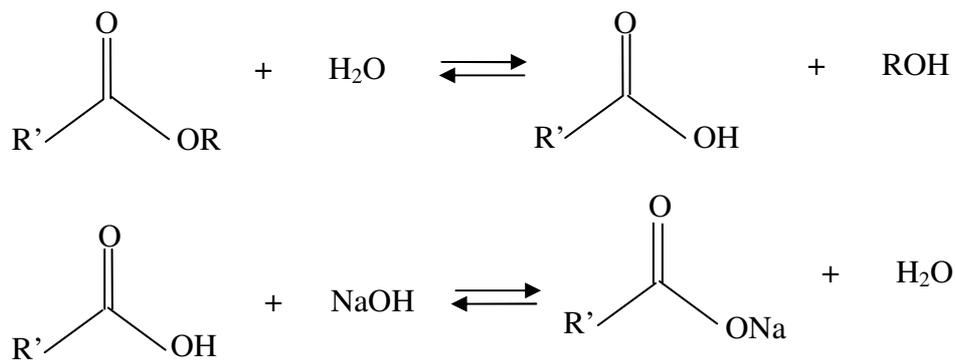
Figura 4 - Mecanismo da transesterificação catalisada por base.



Fonte - SCHUCHARD et al.,1998

Hidróxidos de metal alcalino (KOH e NaOH) são mais baratos do que alcóxidos metálicos, e por isso mais utilizados apesar de serem menos ativos. São uma boa alternativa, uma vez que podem dar altas conversões apenas aumentando a concentração de catalisador para 1 ou 2% mol. No entanto, mesmo se um álcool isento de água é usado, um pouco de água é produzida no sistema pela reação do hidróxido com o álcool. A presença da água dá origem à hidrólise de alguns dos ésteres produzidos, com conseqüente formação de sabão. Esta reação de saponificação indesejável reduz o rendimento do processo e dificulta consideravelmente a recuperação do glicerol, devido à formação de emulsões (SCHUCHARD et al.,1998). A Figura 5 representa uma reação de saponificação dando origem a sais (sabão) e água.

Figura 5 - Reação de saponificação



Onde: R' ≡ Cadeia Carbônica do Ácido Graxo  
 R ≡ Grupo Alquila do Álcool

Fonte - SCHUCHARD et al., 1998

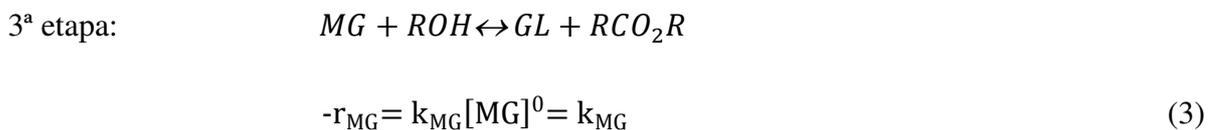
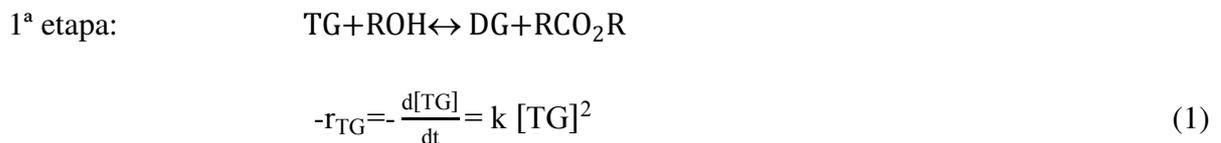
Como visto, anteriormente, a utilização de metanol é preferida devido aos custos deste álcool, bem menores que os do etanol, porém, a utilização de etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol não levantar tantas preocupações relacionadas com a toxicidade. Outra razão que pode levar a escolha do álcool etílico é o fato de, no Brasil, a produção deste álcool, a partir de cana de açúcar, ser altamente difundida e alvo de vários programas de incentivo governamental, o que favorece a produção e a utilização.

No que se refere à cinética da reação de transesterificação o estudo desta, proporciona a possibilidade de se determinar parâmetros que possam ser utilizados para prever a extensão da reação a qualquer tempo, sob determinadas condições. Dentre os inúmeros estudos publicados sobre a transesterificação, poucos se preocupam com a de ésteres de óleos vegetais. Dentre esses relatamos a seguir os mais significativos.

Freedman et al. (1986), investigaram a reação de transesterificação do óleo de soja com catalisador ácido e alcalino com metanol e butanol. Eles determinaram as constantes de reação sob diferentes condições e chegaram à conclusão de que, considerando que a reação de transesterificação acontece em três etapas consecutivas e reversíveis, as reações diretas, dependendo das condições utilizadas se ajustam bem a uma cinética de pseudo-primeira ordem (em grande excesso de álcool) ou de segunda ordem (em menores quantidades de álcool), enquanto as reversas melhor se ajustam a de segunda ordem.

Noureddini e Zhu (1997) investigaram o efeito da intensidade de mistura e da temperatura na transesterificação do óleo de soja com metanol. Para isto, mantiveram constantes a razão molar óleo/álcool em 1:6 e a concentração de catalisador em 20% em relação a massa de óleo de soja utilizada. Após chegarem a conclusão de que o efeito da variação de temperatura e intensidade de mistura são paralelos, propuseram um mecanismo de reação baseado em três etapas de reação reversíveis e concluíram que os dados obtidos melhor se ajustaram a um mecanismo de segunda ordem.

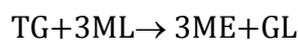
Segundo Darnoko e Cheryan (2000), o modelo cinético para a transesterificação do óleo de palma é de pseudo-segunda ordem para a primeira etapa da reação, de primeira ordem para a segunda etapa e de ordem zero para a terceira etapa. Para testar tais hipóteses, o modelo desenvolvido foi baseado na hidrólise dos triglicerídeos:



Segundo Nhemias et al. (2004), a concentração de álcool está mais associada a um efeito repressivo sobre a reação paralela de saponificação do que sobre a reação de transesterificação em si. Para determinar os parâmetros cinéticos ele também utilizou a equação (1). Em termos de conversão fracional a integração de tal equação, resulta em:

$$\frac{[x_{TG}]}{[1-x_{TG}]} = k [TG]_0 \cdot t \quad (4)$$

Foon et al. (2004) considerou um modelo de 2ª ordem para a metanólise do óleo de palma, levando em consideração a influência da concentração de álcool. O modelo desenvolvido foi o seguinte:



$$-r = -\frac{d[\text{TG}]}{dt} = k[\text{TG}] \cdot [\text{ML}] \quad (5)$$

cuja, integração resulta em:

$$t = \frac{1}{k[\text{TG}]_0[\text{M}-3]} \cdot \ln \left[ \frac{(\text{M}-3x_{\text{TG}})}{\text{M}(1-x_{\text{TG}})} \right] \quad (6)$$

onde:

$$M = \frac{[\text{ML}]_0}{[\text{TG}]_0} \quad \text{e} \quad x_{\text{TG}} = \frac{[\text{TG}]_0 \cdot [\text{TG}]}{[\text{TG}]_0}$$

Leevijit et al. (2004), utilizando as seguintes condições: razão molar óleo/álcool 1:6, temperatura 60 °C e 1% de catalisador, testaram um mecanismo de segunda ordem considerando as reações diretas e reversas e determinaram as constantes cinéticas utilizando NaOH como catalisador. Os resultados obtidos por eles demonstraram um bom ajuste dos dados ao modelo de segunda ordem e a partir das constantes chegaram a conclusão de que as reações diretas são mais significativas que as reversas no processo.

### 3.4.1.2 Transesterificação por Catálise Heterogênea

Catalisadores heterogêneos tais como, aluminossilicatos, óxidos, carbonatos e resinas, têm sido testados em reações de transesterificação. No entanto, quando comparados aos tradicionais, estes sistemas heterogêneos trifásicos (óleo/metanol/catalisador) apresentam baixas atividades, principalmente devido a problemas de difusão (SUAREZ, et al., 2007).

As principais vantagens dos sistemas heterogêneos são a separação e purificação dos co-produtos da reação e a possibilidade de reutilização dos catalisadores.

Aluminossilicatos, especialmente as zeólitas, foram largamente estudados como catalisadores na alcoólise de triglicerídeos (SUAREZ, et al., 2007).

Faria et al. (2009), relatam à utilização do composto nanoestruturado SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> como catalisador na transesterificação do óleo de soja. Os autores relataram uma conversão máxima de 96,2 % em 3 horas de reação e a reutilização do catalisador com eficiência catalítica média de 84,1% por seis vezes. Suarez et al. (2007), em seu levantamento bibliográfico sobre a transformação de óleos vegetais, relacionam diversos trabalhos realizados com catalisadores

heterogêneos. Dentre eles destacamos a utilização de faujasitas modificadas, onde íons de  $\text{Na}^+$  foram trocados por  $\text{Cs}^+$  e hidrotalcita comercial (KW2200); zeólitas do tipo titanossilicato ou titano-aluminossilicado, como as comerciais ETS-4 e ETS-10; óxidos de alumínio dopados com hidróxido de sódio, do tipo  $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-alumina}$ , ou óxidos de estanho e zinco, do tipo  $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO})_y(\text{ZnO})_z$ ; além de outros óxidos como o óxido de estanho ( $\text{SnO}$ ), em uma reação conduzida a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , obtendo conversões de 56% em 1 h e de 94,7% em 3 h de reação; carbonato de cálcio sólido usado em reatores contínuos obtendo-se rendimentos de até 95% na etanolise de óleo de soja com tempos de residência de 18 minutos a  $260\text{ }^\circ\text{C}$ .

BAIL (2008) realizou a metanolise do óleo de soja a  $65\text{ }^\circ\text{C}$  utilizando como catalisador o composto inorgânico  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  anidro. Porém, mesmo a essa temperatura o processo ainda se mostrou desfavorável quando comparado a catálise homogênea alcalina, pois, o autor relata que os melhores resultados foram obtidos em um tempo de reação de 3 horas e a uma razão molar óleo:álcool de 1:54.

O desempenho dos catalisadores heterogêneos é ainda desfavorável em comparação com catalisadores alcalinos homogêneos, devido principalmente a exigência de temperatura e tempos de reação elevados o que encarece o processo, embora alguns poucos trabalhos relatem resultados favoráveis a baixas temperaturas.

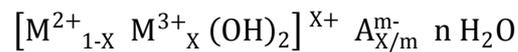
Dentre os catalisadores heterogêneos citados daremos ênfase a Hidrotalcita, pois, um dos objetivos deste trabalho é a avaliação do desempenho deste composto como catalisador na Etanolise do óleo de buriti.

#### **3.4.1.2.1 Hidrotalcita**

##### **a. Estrutura da Hidrotalcita**

O mineral hidrotalcita foi descoberto na Suécia por volta de 1842 e é um hidroxicarbonato de magnésio e alumínio. Pesquisas de compostos do tipo hidrotalcita e catalisadores seguiram caminhos paralelos até 1970, quando surgiu a primeira patente. Materiais tipo hidrotalcita, também chamados de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) podem ser utilizados tanto em sua forma natural e sintética, como também calcinados, em reações catalíticas (CAVANI et al., 1991 apud ARAÚJO, 2003).

Segundo Crepaldi e Valim (1998), a hidrotalcita é uma argila aniônica natural, que contém ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio. Estes hidróxidos duplos lamelares, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser sintetizados no laboratório a um custo relativamente baixo. Estes compostos podem ser representados pela seguinte fórmula geral:

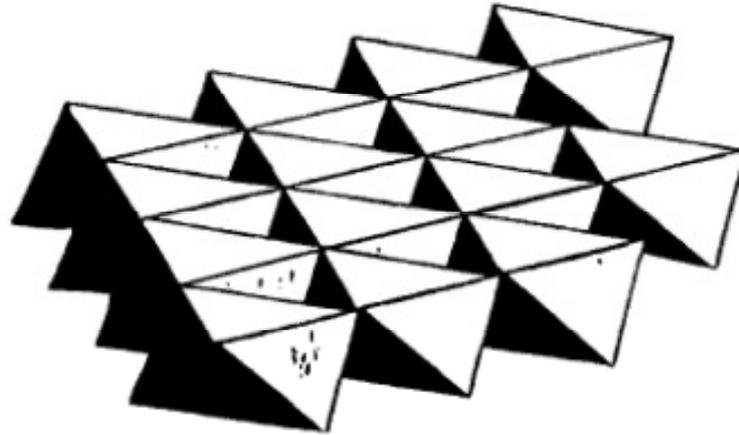


Onde:  $M^{2+}$  representa um cátion metálico divalente;

$M^{3+}$  representa um cátion metálico trivalente;

$A^{m-}$  representa um ânion intercalado com carga  $m^-$ .

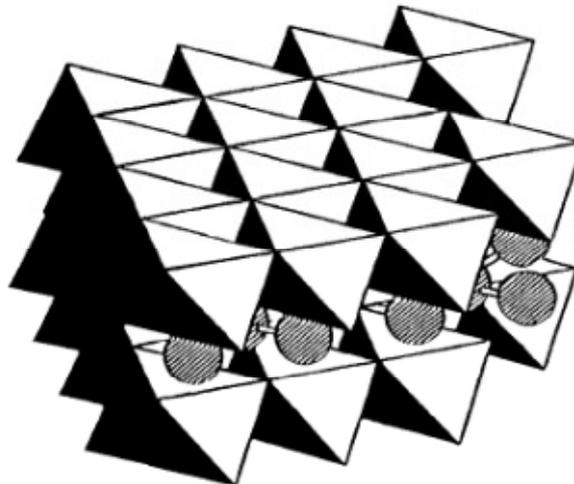
Quanto à estrutura os compostos do tipo da hidrotalcita possuem camadas com estrutura do tipo da brucita ( $Mg(OH)_2$ ). As lamelas da brucita são neutras, com os cátions magnésio localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Estes octaedros compartilham arestas formando uma estrutura como a mostrada na Figura 6. Com a substituição de cátions divalentes por trivalentes nestas camadas, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, mas com estrutura idêntica a da lamela da brucita. Estas lamelas para serem estabilizadas necessitam da presença de ânions interlamelares. O domínio interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares se constitui essencialmente de moléculas de água e ânions. Um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, pode ocupar este domínio. A estrutura, formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas, com ânions ocupando o domínio interlamelar é comum a todos os hidróxidos duplos lamelares (CREPALDI e VALIM, 1998). Uma visão esquemática desta estrutura é mostrada na Figura 7.

Figura 6 - Estrutura esquemática da Brucita ( $Mg(OH)_2$ ).

Fonte - CREPALDI e VALIM, 1998

Os cátions  $Mg^{2+}$  ocupam os centros dos octaédros, que compartilham arestas, cujos vértices são ocupados por ânions hidroxila.

Figura 7 - Esquema tridimensional da estrutura das argilas aniônicas.



Fonte - CREPALDI e VALIM, 1998

Os centros dos octaédros são ocupados pelos cátions di e trivalentes, os vértices são ocupados por ânions hidroxila. Entre as camadas de octaédros são mostrados os ânions interlamelares. As moléculas de água não são mostradas.

Um fator importante na composição das camadas tipo brucita é a razão  $M^{2+}/M^{3+}$  que equivale à quantidade de íons  $M^{2+}$  substituídos por  $M^{3+}$ . Esta razão afeta as características físico-químicas e reacionais do sólido. Com a redução desta razão há um aumento da densidade de carga na lamela, pois, cada cátion trivalente produz uma carga positiva, assim sendo há também a intercalação de quantidades maiores de ânions. O número, o tamanho, a orientação e a força das ligações entre ânions e os grupos hidroxílicos das camadas tipo brucita determinam a espessura das intercamadas (CAVANI et al., 1991 apud ARAÚJO, 2003).

A razão entre os cátions di e trivalente nos HDLs (hidróxidos duplos lamelares) ( $M^{II}/M^{III}$ ) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de  $x$  (na fórmula geral) de  $0,5 > x > 0,14$ . Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iônica. De forma geral um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material; o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica: uma redução nesta razão, ou aumento da densidade de carga, dificulta cineticamente a troca e o contrário diminui a capacidade total de troca (CREPALDI e VALIM, 1998).

Apesar da afirmação de que estruturas tipo hidrotalcita possam existir para valores de  $x$  entre 0,1 e 0,5, muitas publicações mostram que a possibilidade de se obter compostos puros é somente para  $x$  entre 0,2 e 0,33. Para valores de  $x$  fora da faixa mencionada, encontram-se outros compostos com estrutura diferente da hidrotalcita (CAVANI et al., 1991 apud ARAÚJO, 2003).

#### b. Métodos de Síntese da Hidrotalcita

O método utilizado para preparação de compostos do tipo hidrotalcita é um fator de extrema importância quando se deseja obter compostos puros.

Os métodos mais comuns de síntese de HDLs são a co-precipitação ou método do sal-base, o método do sal-óxido e a síntese hidrotérmica, sendo o primeiro o mais utilizado.

A co-precipitação pode ser realizada de duas formas diferentes: co-precipitação em pH constante e co-precipitação em pH variável. A co-precipitação a pH variável é realizada pela adição de uma solução contendo os sais dos cátions di e trivalentes a uma solução contendo o hidróxido e o ânion a ser intercalado. Alguns fatores devem ser controlados neste tipo de síntese, destacando-se a concentração das soluções a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura (geralmente utiliza-se a temperatura ambiente para evitar a formação de outras fases, como a precipitação dos hidróxidos simples). Geralmente a precipitação é realizada a baixa temperatura sendo seguida por um tratamento hidrotérmica para a cristalização do material (REICHLE, 1986 apud CREPALDI e VALIM, 1998).

Na co-precipitação a pH constante adiciona-se a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina simultaneamente, sob forte agitação e à temperatura ambiente. Quando comparada à

co-precipitação a pH variável a constante tem como desvantagem a necessidade da utilização de um equipamento muito mais oneroso equipado com controladores de pH e temperatura, porém, produz materiais mais homogêneos e no que se refere ao controle das condições, mais versáteis (CREPALDI e VALIM, 1998).

O método sal-óxido consiste na reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. Geralmente, adicionam-se quantidades constantes da solução do metal trivalente à suspensão do óxido do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre a adição de uma alíquota e outra, até que o pH fique constante. Na síntese hidrotérmica utiliza os dois cátions na forma de óxido. Os óxidos são suspensos em água e sobre esta suspensão é adicionada uma solução do ácido, cuja base conjugada se pretende intercalar. Em alguns casos, no lugar da solução do ácido se utiliza o anidrido do mesmo ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ). Esta reação é realizada sempre a altas pressões e temperaturas (CREPALDI e VALIM, 1998).

#### c. Utilização de Hidrotalcitas na Obtenção de Ésteres Monoalquílicos

Na literatura os relatos da utilização de hidrotalcitas como catalisadores para a reação de transesterificação são escassos. Dentre os encontrados destacamos alguns.

Leclercq et al. (2001) utilizaram hidrotalcita comercial com fração molar de alumínio 0,3 na metanólise do óleo de amendoim, obtendo conversão de 12,5% com o catalisador não-calcinado e 34% calcinando-o a 450°C.

Cantrell et al. (2005) testaram hidrotalcitas com diferentes razões molares Al/ (Mg+Al). Os resultados obtidos por eles demonstraram que o catalisador cuja razão Al/ (Mg+Al) foi de 0,25 apresentou maior atividade catalítica para as condições estudadas, onde a conversão foi de 74,8 %.

Di Serio et al. (2006) conseguiram 80% de conversão na reação do óleo de soja com metanol a razão álcool/óleo de 6:1, utilizando 10% de hidrotalcita com razão Al/ (Al+ Mg) igual a 0,18, calcinada a 500°C (CHT) quando a reação foi realizada a 100°C.

Silva (2008) realizou a metanólise do óleo de soja utilizando hidrotalcita como catalisador da reação. No trabalho o catalisador foi sintetizado por co-precipitação nas razões Al/(Al+Mg) (0,20, 0,25, 0,33), obtendo-se melhores resultados à razão de 0,33. A conversão máxima

alcançada foi de 90% a 230 °C, razão álcool/óleo de 15:1, 5 % de catalisador em relação à massa de óleo e 1 hora de reação.

### 3.5 METODOS DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL

Após a reação de transesterificação é necessário efetuar a purificação do biodiesel, ou seja, é necessário separar os ésteres obtidos dos demais co-produtos e possíveis contaminantes, de forma a atender as especificações regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo, gás natural e Biocombustíveis (ANP) através da resolução 07 de 2008.

Dentre os processos de purificação de biodiesel, o mais empregado é a lavagem com água. A temperatura, o PH e a quantidade da água utilizada são variáveis que tendem a exercer influência no processo de extração de contaminantes quando se utiliza água como agente de separação. Outras metodologias também costumam ser adotadas, como a dissolução da mistura em éter de petróleo e então lavagem com água destilada, neutralização da mistura com ácidos, lavagem com soluções ácidas, utilização de adsorventes sólidos, dentre outros.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que tratam do estudo e otimização do processo de purificação de biodiesel via lavagem com água e soluções aquosas. Silva et al (2007) investigaram a influência da temperatura e do PH da água de lavagem no processo de purificação do biodiesel de soja. Lhamas (2009) investigou a influência da razão e da temperatura da água utilizada na lavagem do biodiesel de palma. Faccini (2008) utilizou lavagem ácida com  $H_3PO_4$  seguida de lavagem tripla com água destilada na purificação do biodiesel de óleo de soja.

Porém, a água tende a influenciar negativamente o processo de produção de biodiesel. Durante a transesterificação de óleos e gorduras vegetais os ácidos graxos livres e a água causam a formação de sabão, consumo e redução da efetividade do catalisador, resultando numa baixa conversão (DEMIRBAS, 2005, MEHER et al, 2006). Quando presente no meio reacional a água pode provocar a hidrólise dos ésteres formados e a formação de emulsões, o que interfere, consideravelmente, na separação da glicerina e no rendimento do processo.

A formação de emulsão é um dos principais problemas da purificação de biodiesel com água. Em quase todas as emulsões, uma fase é água e a outra é um líquido apolar, em geral, um

óleo. A propriedade física mais importante das emulsões, do ponto de vista tecnológico, é sua estabilidade. As gotículas da fase dispersa estão em contínuo movimento aleatório na emulsão. O choque entre essas gotículas pode causar a sua junção, levando à formação de glóbulos maiores que, finalmente, pode levar a fase dispersa a tornar-se uma fase contínua, separada da dispersão por uma única interface. Esse fenômeno é chamado de coalescência. O tempo necessário para ocorrer a quebra da emulsão ou separação de fases varia desde poucos segundos até vários anos, dependendo da formulação da emulsão e das condições de preparação da mesma. A estabilidade das emulsões é facilitada pela presença de agentes emulsionantes, que podem ser desde tensoativos (surfactantes ou detergentes), proteínas ou sólidos finamente divididos (SCHWAB, 1988). O agente emulsionante atua criando um filme ao redor das gotículas que dificulta a coalescência e, conseqüentemente, a separação de fases (RINALDI et al, 2007). Portanto, os fatores físico-químicos que controlam a formação e quebra de emulsões são bastante complexos, porém, basicamente pode-se afirmar que a estabilidade das emulsões é facilitada pela presença de agentes emulsionantes. Na produção de biodiesel a presença de sabões (sais de ácidos graxos), mono, di- e triacilgliceróis (devido à reação incompleta), e fosfolípídeos resulta em problemas, como um maior tempo de espera para a separação das fases rica em ésteres e rica em glicerol, pois, essas substâncias podem atuar como surfactantes aumentando a estabilidade da emulsão formada pelo biodiesel e o glicerol. Este problema pode ser minimizado com a adição de substâncias salinas que podem desestabilizar a emulsão.

Visando diminuir os problemas relacionados à adição de água na mistura resultante da transesterificação alguns trabalhos relatam a utilização de adsorventes sólidos na purificação. Antonio e Bariccatti (2009) utilizaram bentonita sódica. Faccini (2008) testou vários sólidos como Magnesol, Amberlite, Purilite e Sílica, na purificação do biodiesel etílico de óleo de soja e concluiu que a utilização de adsorvente sólido na purificação não só resulta em biodiesel dentro das especificações como reduz os efluentes aquosos, tornando o processo ecologicamente favorável, e reduz o tempo total do processo de produção.

Outras metodologias também já foram relatadas em literatura. Costa et al (2010) avaliaram uma metodologia de purificação baseada em uma serie de procedimentos físicos e térmicos os quais não introduzem água ao processo de purificação do óleo de palma bruto, e Lhamas et al (2010), utilizaram a mesma metodologia com óleo de palma bruto e refinado. Nesses trabalhos as amostras são resfriadas logo após a reação visando favorecer a separação das

fases mais leve e mais pesada e depois seguem para as demais etapas de purificação, tais como evaporação do álcool em excesso e centrifugação.

### 3.6 ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Independentemente da rota tecnológica utilizada na produção do biocombustível, a aceitação deste no mercado precisa ser assegurada. Para isto, se faz indispensável que o produto atenda a especificações internacionalmente aceitas. No Brasil, os parâmetros de qualidade do biodiesel são pré-fixados pela resolução N° 07 de 2008 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), baseada nas normas que determinam os padrões de qualidade na Europa e nos Estados Unidos (RAMOS et al., 2003).

As características e/ou propriedades que determinam os padrões de identidade e qualidade do biodiesel, incluem massa específica, viscosidade cinemática, teor de água, contaminação total, ponto de fulgor, teor de éster, resíduo de carbono, cinzas sulfatadas, enxofre total, sódio e potássio, cálcio e magnésio, fósforo, corrosividade ao cobre, número de cetano, ponto de entupimento a frio, índice de acidez, glicerol livre, glicerol total, mono, di e triacilglicerol, metanol ou etanol, índice de iodo e estabilidade à oxidação.

Algumas das propriedades listadas anteriormente são diretamente afetadas pelo tipo e o teor de ácidos graxos presentes no óleo vegetal. Um exemplo é o ponto de entupimento a frio. Segundo Ramos et al. (2003), quedas bruscas na temperatura ambiente promovem o aumento da viscosidade e a cristalização de ésteres graxos saturados que, eventualmente, podem causar o entupimento de filtros de óleo e sistemas de injeção. Essa tendência à solidificação é medida através do ponto de entupimento a frio que deve ser tanto mais baixo quanto possível. Outro exemplo é a estabilidade à oxidação, diretamente relacionada à presença de ésteres monoalquílicos insaturados. A degradação oxidativa do biodiesel gera resinificação que, por aderência, constitui uma das principais causas da formação de depósitos nos equipamentos de injeção. Em decorrência desse fenômeno é observada também, uma queda no desempenho, aumento da susceptibilidade à corrosão e diminuição da vida útil dos motores (RAMOS et al., 2003). A Tabela 8 apresenta algumas propriedades ou características do biodiesel e os efeitos no motor, no meio ambiente e na segurança, ocasionados pela não conformidade destas características aos padrões pré-estabelecidos.

Tabela 8 - Controle de qualidade do biodiesel

<b>Parâmetro</b>	<b>O que expressa</b>	<b>Efeito</b>
Viscosidade cinemática	Resistência ao fluxo sobre gravidade	Funcionamento inadequado dos injetores
Água e Sedimentos	Medida da "limpeza"	Excesso de água, crescimento microbiano, formação de sabão
Ponto de fulgor	Temperatura de inflamação da amostra	Segurança de manuseio, indicação de excesso de álcool
Resíduo de carbono	Resíduo de carbono no motor	Entupimento dos injetores por resíduos sólidos
Cinzas	Teor de resíduo mineral	Danos ao motor
Enxofre Total	Contaminação por material protéico/ resíduo de catalisador ou material de neutralização do combustível	Emissões de SO <sub>2</sub>
Sódio, cálcio, potássio, magnésio e fósforo	Resíduo de catalisador ou material, refino incompleto de fosfolipídeos, metais de óleo usado.	Danos ao motor, entupimento de injetores
Acidez	Medida da presença de ácidos graxos livres, sintoma da presença de água	Corrosão
Glicerina Livre	Separação incompleta da glicerina após a transesterificação	Depósito de carbono no motor
Glicerina Total	Soma da glicerina livre com a glicerina "ligada" a esterificação incompleta	Depósito de carbono no motor
Mono, di e triglicerídeos	Transesterificação incompleta	Depósito de carbono no motor, formação
Estabilidade a oxidação	Degradação ao longo do tempo	Aumento da acidez, corrosão e resíduos

Fonte – COSTA et al. (2005)

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATÉRIA PRIMA

Os experimentos foram realizados utilizando-se os óleos de palma (*Elaeis guineensis*) e buriti (*Mauritia flexuosa*) adquiridos da empresa ENGEFAR LTDA (Ananindeua - PA).

### 4.2 NEUTRALIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E BURITI (*Mauritia flexuosa*)

Uma análise preliminar foi realizada para a verificação do índice de acidez. Como os resultados apresentaram um alto valor do índice de acidez em ambos os óleos, optou-se por realizar a neutralização dos ácidos graxos livres responsáveis pela acidez.

A neutralização foi realizada em um reator de aço inoxidável encamisado de volume 1,5 l, acoplado a um banho termostático (Quimis, Q-214M2) e um agitador mecânico (Fisatom, Modelo: 713 D), como esquematizado na Fotografia 3.

Fotografia 3 - Neutralização do óleo de Buriti



Fonte - Produção do autor

Primeiramente, o óleo foi aquecido à temperatura de 55 °C, em seguida adicionou-se uma solução a 15% de NaOH (Synth, PA 97%), sob uma rotação de aproximadamente 600 rpm. Posteriormente, a rotação foi diminuída para 90 rpm e a temperatura aumentada para 65 °C, permanecendo sob estas condições por um intervalo de tempo de 10 minutos. Após este tempo a mistura permaneceu em repouso, por aproximadamente 24 horas para a separação parcial das fases em uma estufa a 60 °C utilizando-se um Becker de 500 ml. Em seguida, as fases (oleosa e aquosa) foram submetidas à filtração separadamente em um aparelho kitasato de 1litro por um período de aproximadamente 24 horas. Em face à dificuldade da filtração à vácuo a temperatura ambiente, o processo de filtração foi realizado a temperatura de 60 °C utilizando-se uma estufa de aquecimento objetivando a remoção do sabão formado.

Ao óleo resultante da filtração foi adicionada água à temperatura de 60 °C na proporção de 10% do volume do óleo. Após a separação das fases o óleo foi centrifugado em uma centrífuga (Quimis, Q222T) para a retirada dos resíduos de água, sabões e outros sólidos em suspensão/particulados. Em seguida, realizou-se a desidratação do óleo para eliminar a umidade remanescente, utilizando-se uma estufa a vácuo (Tecnal, Modelo TE-395) como mostra a Fotografia 4.

Fotografia 4 - Estufa utilizada na desidratação do óleo dos óleos de Buriti e Palma



Fonte - Produção do autor

O óleo resultante da desidratação foi analisado e se verificou, novamente, o índice de acidez.

O rendimento em óleo por batelada foi calculado a partir da equação

$$\eta = \frac{\text{massa de óleo neutralizado obtida}}{\text{massa de óleo bruto alimentada}} \times 100$$

O rendimento médio do processo foi expresso como a média dos rendimentos por batelada.

#### 4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E BURITI (*Mauritia flexuosa*)

##### 4.3.1 Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez foi realizada segundo a metodologia oficial AOCS 3d – 63.

Esta análise foi realizada duas vezes. Na primeira determinação encontrou-se um alto valor tanto no óleo de palma quanto no de buriti o que levou a realização do pré-tratamento dos óleos, descritos na seção 4.2. Após o pré-tratamento o índice foi novamente determinado, a fim de se verificar a validade do procedimento de desacidificação.

Para a primeira determinação do índice (antes do pré-tratamento) como se esperava um alto valor para a acidez, visto que os óleos encontravam-se brutos utilizou-se 0,5 g de amostra, pesada em uma balança analítica (QUIMIS, Q-500 L210C). Para a segunda (após o tratamento) como se esperava que a acidez houvesse baixado, utilizou-se cerca de 20 g de amostra. As amostras foram então colocadas em Erlenmeyer's de 250 mL, onde foram dissolvidas em 125 mL de uma solução neutralizada de Álcool Isopropílico (CPQ, Pureza 99,8%) e Tolueno (CPQ, Pureza 99,5%) na proporção 1:1 (v/v). Em seguida as amostras foram tituladas com uma solução de KOH (SYNTH, Pureza 85%) 0,1 N. Foi realizado o mesmo procedimento para uma amostra em branco sob as mesmas condições. As análises foram realizadas em triplicata.

Ressalta-se que a metodologia recomenda a utilização de Fenolftaleína como indicador do ponto de viragem, porém, na segunda determinação da acidez do óleo de Buriti, optou-se pela utilização de Azul de Bromotimol como indicador. Optou-se pela substituição do indicador, porque, na segunda determinação, como explicado anteriormente, a metodologia recomenda o uso de, aproximadamente, 20 g de amostra para 125 ml da solução solvente. Devido à cor do óleo de Buriti (Fotografia 5), a esta proporção óleo/solvente, não é possível a identificação do ponto de viragem quando se utiliza fenolftaleína como indicador.

A Fotografia 5 apresenta uma fotografia do óleo de buriti utilizado nos experimentos, onde é possível visualizar a coloração vermelho-alaranjada do óleo.

Fotografia 5 - Fotografia do óleo de Buriti e do óleo de Palma



Fonte - Produção do autor

O índice de acidez foi calculado através da equação:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(V_a - V_b) \times N_{\text{KOH}} \times 56,1}{m_a}$$

Onde:

$V_a$  – volume de KOH usado na titulação da amostra, mL;

$V_b$  – volume de KOH usado na titulação do branco, mL;

$N_{\text{KOH}}$  – normalidade da solução de KOH;

$m_a$  – massa da amostra, g.

#### 4.3.2 Massa Específica

A massa específica foi determinada segundo a metodologia oficial NBR 14065, e medida utilizando um densímetro digital do tipo (KEM KYOTO ELECTRONICS, Modelo DA – 130) e foi lida diretamente no aparelho, na temperatura do teste (20°C).

Fotografia 6 - Densímetro utilizado na determinação da massa específica



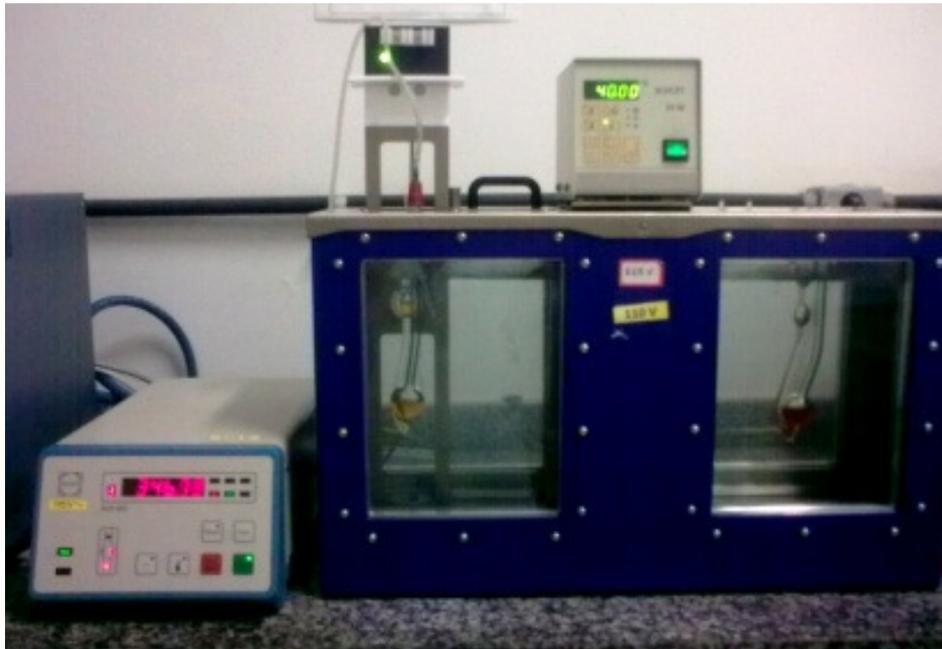
Fonte – Produção do autor

#### 4.3.3 Viscosidade Cinemática

A Viscosidade Cinemática foi determinada segundo as normas ISO 3105, ASTM D 446.

Para a análise utilizou-se um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Tipo n° 520 23), com tubo capilar n° 300 ( $\varnothing = 1,26$  mm), como mostra a Fotografia 7.

Fotografia 7 - Viscosímetro utilizado nos experimentos



Fonte – Produção do autor

O procedimento para a determinação da viscosidade cinemática consiste basicamente em, ligar o banho e ajustar a temperatura em 40°C; acoplar o tubo capilar contendo a amostra de óleo no aparelho; programar o aparelho em três minutos para operações iniciais de ajuste da temperatura, e 5 minutos para o registro do tempo em que o fluido escoar entre as duas marcas do tubo capilar.

A viscosidade é calculada pela Equação:

$$v = K (t - e)$$

Onde:

$v$  – viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2/\text{s}$ );

$K$  – constante característica do viscosímetro;

$t$  – tempo de escoamento da amostra (s);

$e$  – correção da energia cinética (s).

#### 4.3.4 Índice de Saponificação

O índice de saponificação foi determinado segundo a metodologia oficial AOCS Cd 3-25.

Aproximadamente, 2,0 g de óleo foram postas em Erlenmeyer's de 250 ml, nos quais foram adicionados 25 mL de uma solução alcoólica de NaOH (Synth, PA 97%). Em seguida, os Erlenmeyer's foram aquecidos à temperatura de ebulição, sob refluxo, usando placas aquecedoras (QUIMIS, Q-308.26). Após uma hora retirou-se o aquecimento deixando os Erlenmeyer's esfriarem e titulou-se a mistura com solução de HCl (SYNTH, Teor 37%) 0,5 N, utilizando-se Fenolftaleína como indicador do ponto de viragem. A análise foi realizada em triplicata e o mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco sob as mesmas condições.

O índice de Saponificação é calculado com a utilização da equação.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{(B - A) \times N_{\text{HCL}} \times 56,1}{m_a}$$

Onde:

*B* – volume de HCl requerido na titulação do branco, ml;

*A* – volume de HCl requerido na titulação da amostra, ml;

*N* – normalidade da solução de HCl;

*m<sub>a</sub>* – massa da amostra, g.

#### 4.3.5 Índice de Refração

A determinação do ponto de fulgor foi realizada com o auxílio da metodologia oficial AOCS Cc 7- 25.

#### 4.3.6 Teor de Água

O teor de água foi determinado segundo a metodologia oficial EN ISO 12937.

#### 4.3.7 Determinação da Composição Química dos Óleos

A composição química dos óleos foi determinada com base na metodologia oficial AOCS Ce 2-66 (AOCS, 1997).

O método consiste na esterificação da amostra de óleo com metanol, seguida pela identificação quantitativa, por cromatografia gasosa, dos ésteres metílicos purificados resultantes do processo. O procedimento experimental adotado é descrito a seguir:

Pesou-se em torno de 0,2 – 0,3 mg da amostra em um tubo de ensaio com tampa; adicionou-se 10 ml do reagente de saponificação (solução de KOH/metanol 50%), agitou-se vigorosamente e aqueceu-se em banho-maria a 70 °C, durante 1 h e 15min. Após, decorrido esse tempo a amostra foi resfriada e adicionou-se 4 ml do reagente de esterificação (solução de HCl/metanol 0,1M); agitou-se vigorosamente e aqueceu-se novamente em banho-maria a 70 °C por um período de 20 minutos; a amostra foi novamente resfriada e adicionou-se 10 ml de água ultra pura e 20 ml de n-Hexano, agitando-se vigorosamente. A amostra permaneceu em repouso durante 24h a temperatura de 4 °C até a separação completa das fases. A fase superior foi filtrada em sulfato de sódio anidro e concentrada por evaporação a 50 °C. Posteriormente, a amostra foi diluída em 10 ml de iso-octano e, então, injetada no cromatógrafo.

Foi utilizado para a análise dos ésteres metílicos o cromatógrafo a gás (VARIAN, Modelo CP-3380), equipado com um detector de ionização de chama (FID), um injetor Split e uma coluna capilar de sílica fundida (VARIAN, Modelo: DB-SIL 88), com 60m de comprimento x 0,25mm de diâmetro interno. As condições de operação foram: injeção Split, razão de 50:1; temperatura da coluna: 175 °C por 25 minutos, programada até 205 °C com gradiente de 3 °C por minuto e isoterma de 20 minutos; gás de arraste: hélio, com vazão de 1 ml por minuto; temperatura do injetor 245 °C; temperatura do detector 280 °C. As injeções foram realizadas em duplicata e o volume de injeção foi de 1 µl. A composição foi determinada através do percentual de área dos picos definidos a partir de comparação dos tempos de retenção com os dos respectivos padrões (NV-CHECK.USA) de ésteres metílicos de ácidos graxos. A quantificação dos ésteres metílicos foi realizada através de Software Star W.S 6.0 (VARIAN EUA).

#### 4.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E BURITI (*Mauritia flexuosa*)

Os óleos de palma e buriti foram transesterificados na presença de catalisadores alcalinos em meio homogêneo e heterogêneo. Para isto, se utilizou como catalisadores, Hidróxido de

Potássio (KOH) comercial nas reações em meio homogêneo e Hidrotalcitas sintetizadas em laboratório nas realizadas em meio heterogêneo.

Quanto ao método de purificação dos ésteres etílicos, foram realizados dois procedimentos diferentes. Em um dos métodos optou-se por não se introduzir água ao processo de separação dos co-produtos da Etanólise, e o outro foi realizado seguindo a metodologia tradicional onde se utiliza água aquecida como agente de separação.

#### 4.4.1 Transesterificação Alcalina em Meio Homogêneo

O óleo foi primeiramente transesterificado em meio alcalino homogêneo sob condições fixas de temperatura, razão molar, porcentagem de catalisador, intensidade de mistura e tempo de reação. Os procedimentos adotados bem como as condições operacionais utilizadas e os detalhes dos métodos de separação são descritos a seguir.

Tabela 9 - Condições Operacionais Utilizadas nos Experimentos de Transesterificação Homogênea

Ensaio	Óleo	Tipo de catalisador	Porcentagem de catalisador	Temperatura	Razão molar	Método de purificação
1	Palma	KOH	1 %	60 °C	1:6	c/ água
2	Palma	KOH	1 %	60 °C	1:6	s/ água
3	Buriti	KOH	1 %	60 °C	1:6	c/ água
4	Buriti	KOH	1 %	60 °C	1:6	s/ água
5	Palma	KOH	3%	70 °C	1:7,5	s/ água
6	Palma	KOH	3 %	70 °C	1:6	s/ água
7	Palma	KOH	1 %	50 °C	1:9	s/ água
8	Buriti	KOH	3 %	70 °C	1:7,5	s/ água
9	Buriti	KOH	3 %	70 °C	1:6	s/ água

Primeiramente, os óleos de palma e de buriti foram transesterificados, com álcool etílico anidro (CPQ, pureza 99,8 %) na presença de KOH (SYNTH, pureza 85 %) utilizado como catalisador da reação. Estes experimentos foram realizados no LAOS/ITEC/UFGA. O procedimento básico é descrito a seguir:

Inicialmente, o óleo foi aquecido em um reator de aço inoxidável equipado com tampa para vedação e agitador mecânico (Fisatom, modelo 713 D), acoplado a um banho termostático (Quimis, Q-214M2) com controle digital de temperatura, conforme a fotografia 8, até a temperatura de reação pré-determinada seguindo o planejamento adotado na Tabela 9. A quantidade de catalisador correspondente foi dissolvida no álcool etílico e adicionada ao reator após a estabilização da temperatura do óleo. O reator foi então vedado e o tempo de reação foi cronometrado a partir deste momento até o tempo pré-determinado para a execução da reação. Após uma hora de reação o reator foi aberto e foi adicionada uma quantidade estequiométrica de ácido clorídrico (SYNTH, pureza 37%) para neutralizar o catalisador e conseqüentemente parar a reação. Posteriormente, a mistura foi purificada.

Fotografia 8 - Reator utilizado nas reações



Fonte – Produção do autor

Posteriormente os óleos foram submetidos à transesterificação sob outras condições, sendo estes experimentos realizados no Laboratório de Tecnologias Verdes da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Os experimentos foram realizados utilizando-se um reator tipo autoclave PARR modelo 4842, em aço inox 316, com volume reacional de 300 mililitros (projetado para trabalhar a até 9000 psi e em reações de até 300°C), equipado com

um termopar, e transdutor, para se medir a pressão. Essa etapa foi realizada de forma a se comparar os resultados obtidos com a transesterificação em meio heterogêneo, que exige este tipo de equipamento, descrita com detalhes na seção 4.4.2.

As condições adotadas nestes ensaios foram temperatura de 230 °C, 3 % de KOH e razão molar óleo/álcool de 1:15 e 230 °C, 0% de KOH e 1:15, que correspondem aos ensaios 10, 11, 12 e 13. A Tabela 10 apresenta as condições utilizadas nestes experimentos.

Tabela 10 - Condições Utilizadas nos Experimentos onde se Utilizou Reator Tipo Autoclave para Reação Homogênea

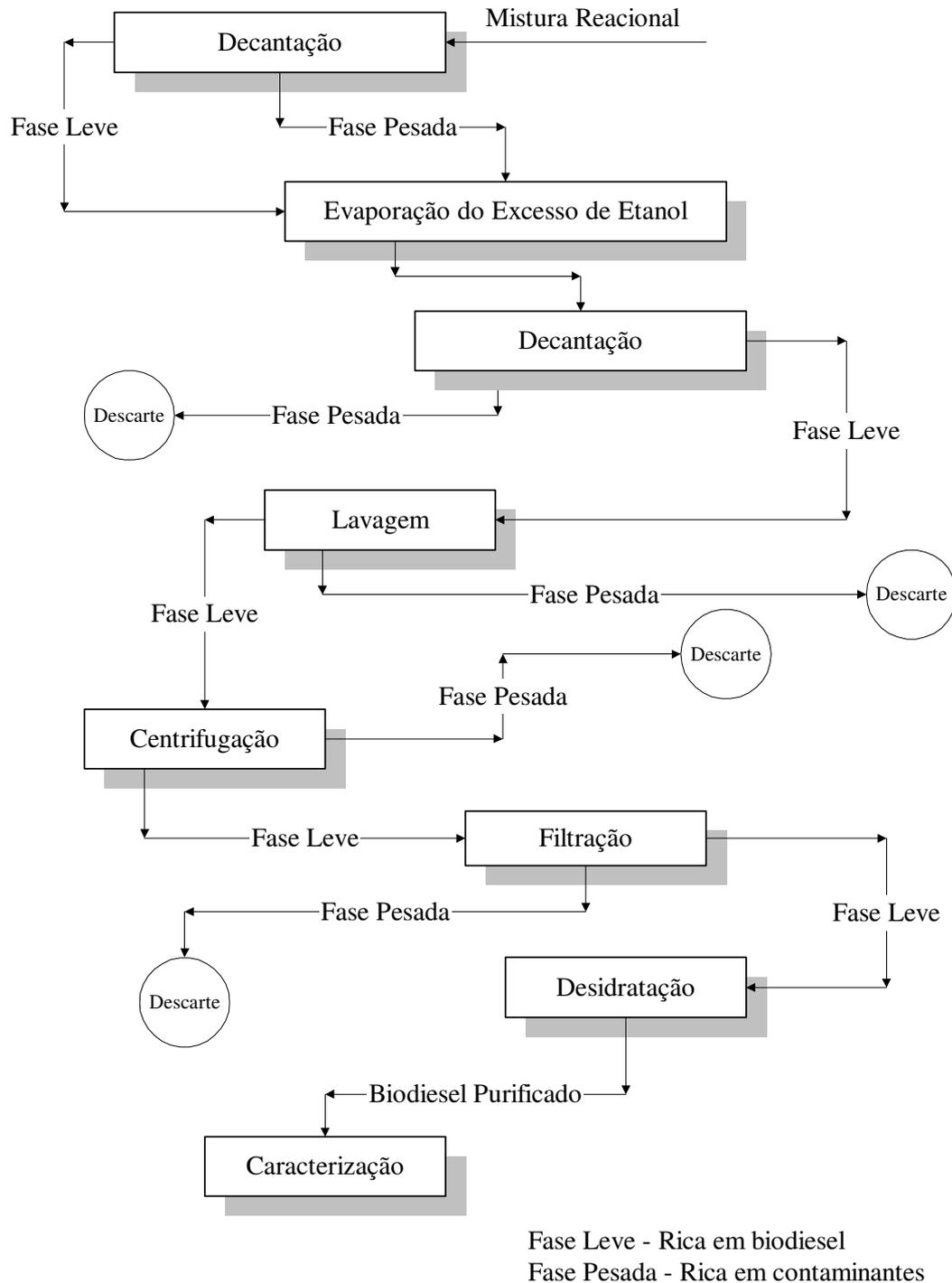
<b>Ensaio</b>	<b>Óleo</b>	<b>Tipo de catalisador</b>	<b>Porcentagem de catalisador</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Razão molar</b>	<b>Método de purificação</b>
10	Palma	KOH	3 %	230 °C	1:15	c/ água
11	Palma	-	0 %	230 °C	1:15	c/ água
12	Buriti	KOH	3 %	230 °C	1:15	c/ água
13	Buriti	-	0 %	230 °C	1:15	c/ água

#### 4.4.1.1 Procedimentos de Purificação Utilizando-se Água como Agente de Separação

A mistura foi submetida à extração líquido-líquido (lavagem) com água destilada aquecida a 60 °C. O procedimento adotado está descrito a seguir:

A mistura foi retirada do reator e colocada em um funil de decantação de 2 litros para separação das fases co-existenes líquido-líquido. Após a verificação da separação das fases as amostras foram levadas a um evaporador rotativo (Heidolph, LABOROTA 4000) para a evaporação do excesso de álcool. Posteriormente, adicionou-se a água e inverteu-se o funil por três vezes. O funil foi então deixado em repouso para a separação das fases. O período de repouso variou entre 60 minutos e 24 horas dependendo da intensidade de formação de emulsão. A lavagem foi realizada por três vezes em cada amostra. Após a separação das fases as amostras seguiram para as etapas seguintes de separação (centrifugação, filtração, desidratação por evaporação a vácuo). O fluxograma 1 é a representação do processo de purificação.

Fluxograma 1 - Fluxograma do processo de extração líquido-líquido (lavagem)



Fonte – Produção do autor

As condições adotadas para a transesterificação foram: temperatura de 60 °C, razão molar óleo/Etanol de 1:6, porcentagem de catalisador 1% em relação à massa de óleo, rotação de 600 rpm e tempo de 1 hora, que correspondem aos ensaios 1 e 3 da Tabela 9. O volume de água adicionado à amostra foi calculado de acordo com a proporção desejada (1:2) em relação

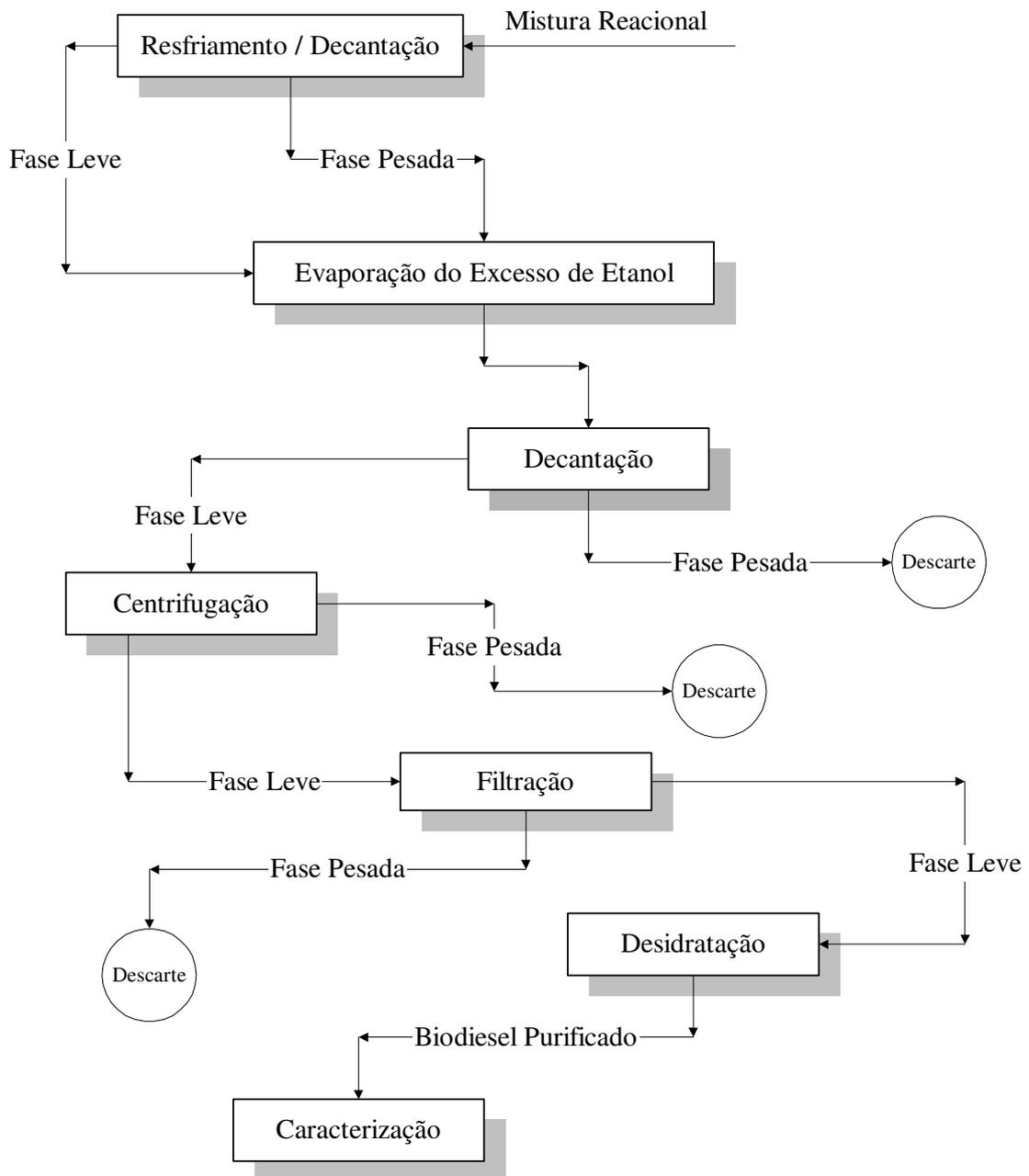
ao volume de mistura retirado do reator. As condições operacionais bem como as proporções de água foram escolhidas com base em resultados de trabalhos anteriormente desenvolvidos no Laos/ITEC/UFPA, em especial o de Lhamas (2009).

#### **4.4.1.2 Procedimentos de Purificação sem Adição de Água**

Para testar o método de purificação sem utilização de água foram adotadas as mesmas condições de temperatura, razão molar, porcentagem de catalisador e tempo reacional, e os procedimentos para a execução da reação foram os mesmos dos ensaios onde se utilizou água durante a purificação.

Após o término da reação, a mistura foi retirada do reator e colocada em um Becker de 1 litro que foi imediatamente imerso em banho de gelo. A idéia era a de que o resfriamento brusco não só auxiliasse na interrupção da reação (através da queda brusca de temperatura), como também favorecesse a separação das fases mais densa (rica em glicerol, catalisador e glicerídeos não reagidos) e mais leve (rica em ésteres), devido à diferença das temperaturas de solidificação dos componentes. Após a verificação da separação das fases as amostras foram levadas a um evaporador rotativo (Heidolph, LABOROTA 4000) para a evaporação do excesso de álcool. Nesta etapa, tanto a fase leve quanto a mais densa foram evaporadas, porém o procedimento foi realizado separadamente. Após a separação das fases as amostras seguiram para as etapas seguintes de separação (centrifugação, filtração, desidratação por evaporação a vácuo). O fluxograma 2 representa o processo de purificação.

Fluxograma 2 - Fluxograma do processo físico de purificação (sem adição de água)



Fase Leve - Rica em biodiesel  
 Fase Pesada - Rica em contaminantes

Fonte – Produção do autor

A avaliação dos métodos de purificação foi realizada com base nas análises físico-químicas (glicerol total, etc.) e comparação com a resolução ANP 07 de 2008. Também foi realizado o cálculo do rendimento mássico do processo de produção do biodiesel. O cálculo foi realizado com o auxílio da equação a seguir:

$$\eta = \frac{\text{Massa de éster obtida}}{\text{Massa de éster esperada}} \times 100$$

Onde:

$$\text{Massa de éster esperada} = n \times \bar{M}_e$$

$n \equiv$  mols de óleo (triglicerídeos) alimentados (mol) e  $\bar{M}_e \equiv$  massa molar média dos ésteres obtidos (g/mol).

#### 4.4.2 Transesterificação Alcalina em Meio Heterogêneo

A transesterificação foi realizada utilizando-se os óleos de palma e buriti com catalisador heterogêneo do tipo hidrotalcita sintetizado através do método de co-precipitação. Os testes foram realizados no Laboratório de Tecnologias Verdes da Escola de Química da UFRJ.

##### 4.4.2.1 Preparação das Hidrotalcitas Al-Mg

A preparação do catalisador foi realizada no Labtech, Laboratório da Escola de Química da UFRJ. A Hidrotalcita foi sintetizada na razão Al/ (Al+Mg) 0,33. A escolha de tal razão foi baseada no trabalho de Silva (2008), que identificou esta como sendo a razão Al/(Al+Mg) ótima, dentro do intervalo estudado, para a transesterificação do óleo de soja. Para a síntese foi adotada a metodologia de preparação por co-precipitação, baseada em Cavani et al., (1991). Por razões de ordem econômica a caracterização do catalisador não pôde ser realizada, porém, com a adoção dos mesmos procedimentos adotados por Silva (2008), pressupõe-se que o catalisador sintetizado possua as mesmas características.

Tabela 11-Composição Química Elementar das Hidrotalcitas Produzidas por Silva, 2008.

<b>Razão molar Al/(Al+Mg)</b>	<b>Mg (n°mol)</b>	<b>Al (n°mol)</b>	<b>Razão molar Al/(Al+Mg)</b>
<b>Valor nominal</b>			<b>Valor real</b>
0,33	0,3761	0,1735	0,31

Tabela 12 - Características Texturais da Hidrotalcita produzida por Silva, 2008.

<b>Catalisador</b>	<b>Área superficial</b>	<b>Volume de poros</b>	<b>Tamanho médio de poros</b>
	<b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>(Å)</b>
HT 0,33(400°C)	201.89	0.57	112.66

Foram preparados 250 ml de uma solução I contendo nitrato de magnésio [ $\text{Mg}(\text{NO})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ] e Nitrato de alumínio [ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ] e 250 ml de uma solução II contendo carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). O procedimento adotado é descrito a seguir:

A solução I foi gotejada na solução II (contida em um reator de Teflon), através de uma bomba peristáltica a uma taxa de 1 ml/minuto, sob agitação mecânica, conforme pode ser visualizado na Fotografia 9. Após 4 horas de agitação a temperatura ambiente a mistura, que se apresentava com aspecto de gel foi levada a uma etapa de envelhecimento em estufa a uma temperatura de 60 °C por um período de tempo de 18 horas. Posteriormente, a mistura foi filtrada a vácuo e “lavada” com água deionizada a uma temperatura entre 80-90 °C até pH neutro a fim de se remover os resíduos de reagentes. Foi, então, realizada a secagem do material em estufa a 100 °C por aproximadamente 18 horas e o material resultante desta secagem foi macerado e calcinado em mufla a 400 °C por um período de 12 horas a fim de se remover as moléculas de água interlamelar existentes na estrutura da hidrotalcita, que comprometem a conversão dos triacilgliceróis a ésteres.

Fotografia 9 - Esquema de síntese da hidrotalcita por co-precipitação



Fonte – Produção do autor

#### 4.4.2.2 Procedimentos Experimentais para as Reações em Meio Heterogêneo

As reações foram realizadas em um reator tipo autoclave PARR modelo 4842, em aço inox 316, com volume reacional de 300 mililitros (projetado para trabalhar a até 9000 psi e em

reações de até 300°C), equipado com um termopar, e transdutor, para se medir a pressão. A temperatura reacional pode ser ajustada através de um controlador de temperatura. O reator possui ainda uma válvula, através da qual podem ser retiradas alíquotas ao longo do tempo em processos onde se deseje verificar o comportamento cinético, e uma manta externa para aquecimento além de sistema de agitação. A fotografia 10 mostra o reator utilizado.

Fotografia 10 Reator utilizado nas reações de transesterificação em meio heterogêneo



Fonte: Produção do autor

Os experimentos foram realizados utilizando óleo de palma e óleo de Buriti sob condições pré-escolhidas, de acordo com as condições das reações realizadas em fase homogênea na razão de 1:15.

Esses experimentos foram realizados de forma a comparar os resultados obtidos com a transesterificação de ambos os óleos frente aos tipos de catálise (homogênea e heterogênea). Nesta etapa foram realizados ensaios a temperatura de 230 °C e 3 % de catalisador, utilizando os óleos de palma e buriti e ensaios nesta mesma temperatura com 5 % de catalisador utilizando o óleo de buriti, além de ensaios adicionais onde a temperatura e porcentagem de catalisador foram alteradas. As condições operacionais utilizadas podem ser visualizadas na Tabela 13:

Tabela 13 – Condições Operacionais Utilizadas nos Ensaios com Catálise Heterogênea

<b>Ensaio</b>	<b>Óleo</b>	<b>Tipo de catalisador</b>	<b>Porcentagem de catalisador</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Razão molar</b>	<b>Método de purificação</b>
14	Palma	Hidrotalcita	3 %	230 °C	1:15	c/ água
15	Buriti	Hidrotalcita	3 %	230 °C	1:15	c/ água
16	Buriti	Hidrotalcita	5 %	230 °C	1:15	c/ água
17	Buriti	Hidrotalcita	3 %	200 °C	1:15	c/ água
18	Buriti	Hidrotalcita	4%	215 °C	1:15	c/ água

Quanto ao método de purificação, optou-se por realizar o processo convencional no qual se utiliza água como agente de separação, conforme descrito no item 4.4.1.1.

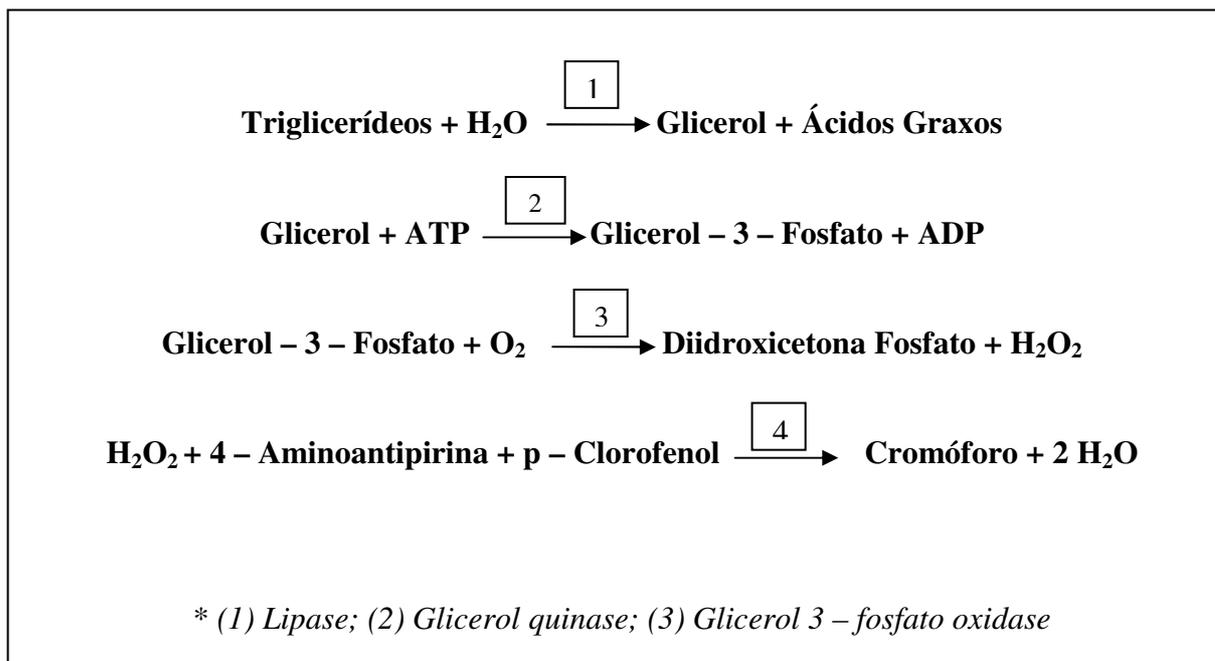
#### 4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL

##### 4.5.1 Determinação do Teor de Glicerol Total pelo Método do Glicerol Enzimático

Para a determinação do glicerol total nas amostras resultantes do processo de transesterificação foi utilizado o método de quantificação espectrofotométrica de glicerol em biodiesel, segundo a patente PI 0504024-8 depositada em 15 de Agosto de 2005. Sendo esta análise realizada no Laboratório de Tecnologias Verdes da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Uma alíquota de 10µl de amostra é retirada e submetida a uma hidrólise catalisada por enzimas, conforme descrito no esquema 1, o produto dessa hidrólise reage com a 4-aminoantipirina e o p-clorofenol para formação de um cromóforo de coloração rosa, sendo então, conduzido a uma análise espectrofotométrica.

Esquema 1 - Representação esquemática das reações referentes ao método do glicerol enzimático



Fonte – Silva, 2008

O resultado é obtido em absorbância, e colocado em uma curva de calibração. É, então, fornecido o resultado, em percentual, de glicerol total (GT).

Como a percentagem do glicerol total no triacilglicerol é em torno de 10,5%, se pode mensurar a conversão de triacilgliceróis a ésteres através da equação:

$$\text{Conversão} = \frac{10,5 - \% \text{ Gt}}{10,5} \times 100$$

#### 4.5.2 Análises Cromatográficas

A fim de caracterizar o produto resultante da Etanolise dos óleos de palma e buriti foram realizadas as seguintes análises cromatográficas utilizando um cromatógrafo GC 2014 da Shimadzu.

(a) Determinação da Glicerina livre e total, mono, di e triacilgliceróis em Biodiesel por Cromatografia Gasosa, através da metodologia EN14105 e ASTM D 6584:

Para a realização desta análise foi utilizado o cromatográfico a gás Modelo GC 2014 (Shimadzu), equipado com um detector de ionização de chama (FID), um injetor Split e uma coluna capilar (CARBOWAX) com 15m de comprimento x 0,25mm de diâmetro interno. As

condições foram: injeção Split, razão de 50:1; temperatura da coluna: 50 °C por 1 minuto, indo para 180 °C com uma taxa de aquecimento de 7 °C/min. e finalmente indo até 370 °C com uma taxa de 30 °C/min., mantendo esta temperatura por 5 minutos; gás de arraste: hélio, com vazão de 5 mL/min.; temperatura do injetor 250 °C; temperatura do detector 380 °C. As injeções foram realizadas em duplicata e o volume de injeção foi de 2 µL. A composição foi determinada através do percentual de área dos picos definidos a partir de comparação dos tempos de retenção com a dos respectivos. A quantificação da glicerina livre e total foi realizada através do software Data Stations v.2.3.

(b) Determinação de Teor de Éster - EN14103:

Para a realização desta análise foi utilizado o cromatógrafo a gás Modelo GC 2014 (Shimadzu), equipado com um detector de ionização de chama (FID), um injetor Split e uma coluna capilar (CARBOWAX) com 30m de comprimento x 0,32mm de diâmetro interno, espessura do filme 0,25µm. As condições foram: injeção Split, razão de 20:1; temperatura da coluna constante: 200 °C; tempo de operação: 50 minutos; gás de arraste: hidrogênio, com vazão de 2 mL/min.; temperatura do injetor 250 °C; temperatura do detector 250 °C. As injeções foram realizadas em duplicata e o volume de injeção foi de 2 µL. A composição foi determinada através do percentual de área dos picos definidos a partir de comparação dos tempos de retenção com a dos respectivos padrões de ésteres de ácidos graxos. A quantificação dos ésteres etílicos foi realizada através do software Data Stations v.2.3.

(c) Determinação de Álcool em Ésteres de Ácidos Graxos - EN 14110.

Para a realização desta análise foi utilizado o cromatógrafo a gás Modelo GC 2014 (Shimadzu), equipado com um detector de ionização de chama (FID), um injetor Split e uma coluna capilar (DB1) com 30m de comprimento x 0,32mm de diâmetro interno, espessura do filme: 0,3 m. As condições foram: injeção Split, razão de 50:1; temperatura da coluna: 50 °C por 6 minutos, indo até 260 °C com uma taxa de aquecimento de 50 °C/min.; gás de arraste: hidrogênio, com vazão de 2 mL/min.; temperatura do injetor 150 °C; temperatura do detector 150 °C. As injeções foram realizadas em duplicata e o volume de injeção foi de 500 µL. A quantificação de metanol em ésteres foi realizada através do software Data Stations v.2.3.

#### 4.5.3 Teor de Água

O teor de água foi determinado segundo a metodologia oficial EN ISO 12937. A Fotografia 11 mostra o aparelho de titulação Karl Fischer utilizado nas análises.

Fotografia 11 - Equipamento utilizado na determinação do teor de água



Fonte – Produção do autor

#### 4.5.4 Resíduo de Carbono

A determinação do resíduo de carbono foi realizada com o auxílio da metodologia oficial ASTM D 4530.

#### 4.5.5 Ponto de Fulgor

A determinação do ponto de fulgor foi realizada com o auxílio da metodologia oficial ASTM D93, utilizando um aparelho de vaso fechado Pensky-Martens (TANAKA, modelo APM – 7/FC – 7).

#### 4.5.6 Estabilidade a Oxidação

A estabilidade a oxidação foi determinada segundo a metodologia oficial EN 14112, utilizando-se um aparelho Rancimat como o mostrado na Fotografia 12.

Fotografia 12 - Aparelho utilizado na determinação da estabilidade à oxidação



Fonte – Produção do autor

#### 4.5.7 Ponto e Entupimento de Filtro a Frio

A determinação do ponto de entupimento de filtro a frio foi realizada com base na metodologia oficial ASTM 6371.

#### 4.5.8 Corrosividade em Lâmina de Cobre

Para a determinação da Corrosividade ao cobre foi utilizado o método padrão NBR 14359.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 NEUTRALIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE PALMA E BURITI

A Tabela 14 apresenta os valores dos rendimentos bem como dos índices de acidez antes e depois da neutralização dos óleos de palma (*Elaeis guineensis*) e buriti (*Mauritia flexuosa*).

Tabela 14 – Resultados do Processo de Neutralização

Óleo	Índice de acidez antes da neutralização	Rendimento	Índice de acidez após a neutralização
Palma	8,210 (mg <sub>KOH</sub> /g <sub>óleo</sub> )	84,91 (%)	0,016 (mg <sub>KOH</sub> /g <sub>óleo</sub> )
Buriti	32,950 (mg <sub>KOH</sub> /g <sub>óleo</sub> )	58,89 (%)	0,259 (mg <sub>KOH</sub> /g <sub>óleo</sub> )

Como pode ser observado na Tabela o valor do rendimento da neutralização do óleo de buriti é inferior ao do óleo de palma. Isso é explicado pelo próprio valor do índice de acidez, pois, quanto maior a acidez livre no óleo maior a formação de sabão e, portanto a formação de resíduos durante o processo de neutralização.

### 5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS DE PALMA E BURITI

As Tabelas 15 e 16 apresentam os resultados da caracterização físico-química dos óleos utilizados nos experimentos após o processo de neutralização, sendo estes resultados comparados com dados da literatura.

Tabela 15- Resultados da Caracterização Físico-Químicas do Óleo de Buriti

Características	Unidades	Valores Experimentais	Valores referência*
Índice de acidez	mg KOH /g óleo	0,259	-
Índice de Saponificação	mg KOH /g óleo	200,021	169,9
Índice de Refração	-	1,4625	1,46
Viscosidade Cinemática	mm <sup>2</sup> /s	47,7725	-
Massa Específica	g/cm <sup>3</sup>	0,8669	0,86
Teor de Água	mg / kg	10	-

(\*) ALBUQUERQUE *et al.*, 2005

Tabela 16 - Resultados da Caracterização Físico-Químicas do Óleo de Palma

<b>Características</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores Experimentais</b>	<b>Valores Referência*</b>
Índice de acidez	mg KOH/g óleo	0,016	10,0
Índice de Saponificação	mg KOH/g óleo	194,872	190 – 209
Índice de Refração	-	1,4582	1,454 – 1,456
Viscosidade Cinemática	mm <sup>2</sup> /s	46,612	-
Massa Específica	g/cm <sup>3</sup>	0,8648	0,891 – 0,899
Teor de Água	mg / kg	10	-

(\*) RDC N° 270, de 22/09/2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA

### 5.2.1 Composição Química dos Óleos de Palma e Buriti

O resultado da determinação da composição química do óleo de buriti é apresentado na tabela 17.

Tabela 17 - Composição Química do Óleo de Buriti

<b>Ác. Graxo</b>	<b>Composição percentual (%)</b>	<b>Composição percentual* (%)</b>
Oléico	75,0907	78,73 %
Palmítico	17,5339	17,34 %
Linoléico	2,7441	3,93 %
Esteárico	1,5579	-
Araquídico	1,5511	-
Palmitoléico	0,2537	-
Mirístico	0,1677	-
Láurico	0,1077	-
Outros	0,9932	-

(\*) Garcia-Quiroz et al. (2003)

Como observado, a composição encontra-se em acordo com os valores relatados na literatura, com alta concentração de ácido Oléico seguido dos ácidos Palmítico e Linoléico.

O resultado da composição química do óleo de palma é apresentado a seguir na Tabela 18:

Tabela 18 - Composição Química do Óleo de Palma

Ácido Graxo	Composição Percentual (%)	Composição Percentual* (%)
Láurico	0.2098	< 0,4
Mirístico	0.7227	0,5 – 2,0
Palmítico	36.9616	35,0 – 47,0
Palmitoléico	0.1571	< 0,6
Esteárico	4.7460	3,5 – 6,5
Oléico	45.7418	36,0 – 47,0
Linoléico	9.6667	6,5 – 15,0
Linolênico	0.2530	< 0,5
Araquídico	0.3402	< 1,0
Gadoléico	0.1295	-
Lignocérico	1.0716	-

(\*) RDC N° 270, de 22/09/2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA.

### 5.3 TRANSESTERIFICAÇÃO

#### 5.3.1 Etanolise Alcalina em Meio Homogêneo

Primeiramente, visando avaliar as metodologias de purificação, foram realizados experimentos utilizando-se como catalisador o hidróxido de potássio. Esses experimentos correspondem aos ensaios de 1 a 4 da Tabela 9 na seção materiais e métodos.

Tabela 19 – Rendimento, Teor de Glicerol Total e Conversão dos ensaios 1 a 4

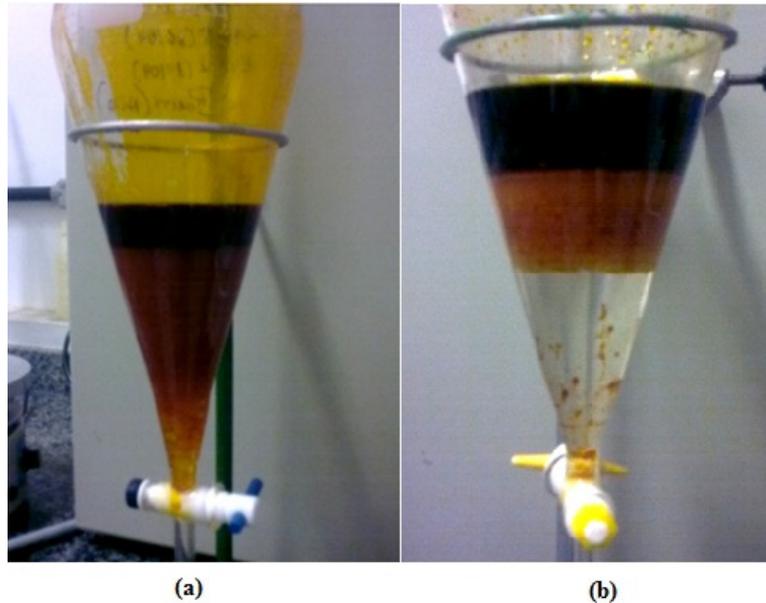
Ensaio	Óleo	Método de purificação	Rendimento (%)	Glicerol (%)	Conversão
1	Palma	c/ água	45,51	1,67	84,10
2	Palma	s/ água	77,97	1,34	87,24
3	Buriti	c/ água	57,63	1,52	85,52
4	Buriti	s/ água	87,42	0,80	92,38

Como observado na Tabela, os rendimentos dos ensaios cujo método de purificação adotado não utiliza água se mostraram superiores aos dos ensaios onde se adotou água. Esse comportamento é explicado pela formação excessiva de emulsão durante a extração de

resíduos com auxílio de água. Esta formação de emulsão é um dos problemas quando se utiliza água na purificação de biodiesel etílico e reduz o rendimento do processo.

A fotografia 13 (a) e (b) apresenta, respectivamente, imagens das amostras de biodiesel de buriti imediatamente após a adição de água e após 24 horas de decantação.

Fotografia 13 - Amostra de biodiesel de Buriti durante o processo de lavagem



Fonte – Produção do autor

A Fotografia 14 apresenta a imagem de uma amostra do biodiesel de palma após 24 de decantação.

Fotografia 14 - Amostra de biodiesel de palma após permanecer 24 horas em repouso para separação das fases



Fonte – Produção do autor

Como observado nas ilustrações, em ambas as amostras houve formação de emulsão, porém, após 24 em repouso para a separação das fases, a amostra de buriti mostrou separação superior à de palma. Isso explica o rendimento superior do ensaio 3 em relação ao 1.

Sabe-se que os fatores físico-químicos que controlam a formação e quebra de emulsões são bastante complexos, porém, basicamente pode-se afirmar que a estabilidade das emulsões é facilitada pela presença de agentes emulsionantes. Na produção de biodiesel a presença de sabões (sais de ácidos graxos), mono, di- e triacilgliceróis (devido à reação incompleta), e fosfolipídios resulta em problemas, como um maior tempo de espera para a separação das fases rica em ésteres e rica em glicerol, pois, essas substâncias podem atuar como surfactantes aumentando a estabilidade da emulsão formada pelo biodiesel e o glicerol. O etanol também facilita essa formação de emulsão sendo esta uma das desvantagens da utilização deste álcool em substituição ao metanol. Este problema pode ser minimizado com a adição de substâncias salinas que podem desestabilizar a emulsão.

A avaliação de qual metodologia de purificação é a mais adequada foi realizada não só com base no rendimento, mas também na qualidade do produto final obtido. Para isto, foi realizada a análise do teor de glicerol total presente nas amostras, com base na metodologia de quantificação espectrofotométrica de glicerol em biodiesel. O teor de glicerol total fornece boa percepção da eficiência do processo de purificação, pois, apresenta os teores tanto do glicerol livre como do presente nos mono-, di- e triacilgliceróis não convertidos. Desta forma, quanto mais alto o teor de glicerol total, maior a quantidade de contaminantes no biodiesel e menos efetiva a purificação.

Na Tabela 19, podemos observar que, os ensaios, submetidos ao processo onde não se utiliza água como agente químico de separação, apresentaram resultados superiores tanto no que se refere ao rendimento quanto ao teor de glicerol total. Porém, para melhor validar os resultados optou-se por realizar também a caracterização das amostras, através de análises cromatográficas para a determinação dos teores de ésteres, glicerol livre e total, álcool, mono-, di- e triacilgliceróis. Desta forma, podemos verificar a qualidade das amostras e relacionar com os padrões de qualidade exigidos pela resolução nº 07 de 2008 da ANP. A caracterização destas amostras foi realizada no Laboratório de Tecnologias Verdes da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Os resultados são exibidos a seguir:

Tabela 20 - Resultados da Análise Cromatográfica das Amostras Correspondentes aos Ensaios de 1 a 4

<b>Ensaio</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>ANP</b>
<b>Óleo</b>	<b>Palma</b>	<b>Palma</b>	<b>Buriti</b>	<b>Buriti</b>	-
<b>Purificação</b>	<b>c/ água</b>	<b>s/ água</b>	<b>c/ água</b>	<b>s/ água</b>	-
Teor de Ésteres (%)	96,59	97,26	89,49	91,02	96,5
Monoacilglicerol (%)	1,5303	1,0649	-	1,0948	Anotar
Diacilglicerol (%)	0,7623	0,3266	-	0,3747	Anotar
Triacilglicerol (%)	0,1109	0,0142	-	0,0115	Anotar
Etanol (%)	0,1388	0,2949	-	0,1692	0,20
Glicerol Livre (%)	0,01004	0,02279	-	0,09635	0,02
Glicerol Total (%)	0,5315	0,3488	-	0,4370	0,25
Glicerol Total* (%)	1,67	1,34	1,52	0,80	

(\*) Determinado pelo método do glicerol enzimático.

Como observado na Tabela, todas as amostras testadas apresentam teor de glicerol total acima do limite especificado pela ANP 07 de 2008, cujo valor máximo é de 0,25 %. Contudo, ao analisarmos o comportamento dos processos de purificação podemos notar que mesmo estando fora dos limites estipulados pela ANP, a purificação realizada sem a introdução de água apresenta melhor resultado no que se refere ao glicerol total, tanto nos resultados obtidos através de análise cromatográfica quanto nos obtidos pelo método do glicerol enzimático. O melhor resultado obtido por cromatografia (método de determinação indicado pela resolução) foi o do ensaio 2, realizado com óleo de palma. Entretanto, no que se refere aos teores de glicerol livre o melhor resultado obtido foi o que corresponde a amostra do ensaio 1, cuja purificação foi realizada pelo método tradicional de lavagem, estando o valor dentro dos limites especificados pela ANP. Quanto aos mono-, di- e triacilgliceróis as amostras 2 e 4 também apresentaram resultados superiores. Ao analisarmos os teores de ésteres somente as amostras cuja matéria-prima utilizada foi o óleo de palma apresentaram valores acima do mínimo exigido pela legislação e a amostra 2 apresentou o melhor resultado. As amostras provenientes de óleo de buriti apresentaram valor abaixo do especificado, porém, a amostra do ensaio 4, purificada sem água apresentou valor superior a do ensaio 3, purificada pelo método tradicional de lavagem. Na análise do teor de etanol, das três testadas somente a amostra 2 apresentou valor acima do especificado.

Outras análises foram realizadas para caracterizar as amostras. A seguir as propriedades testadas e os valores obtidos são exibidos.

Tabela 21 - Caracterização físico-química das amostras referentes aos ensaios de 1 a 4.

<b>Ensaio</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>ANP</b>
Ponto de fulgor (°C)	128	128	142	101	100
Massa Específica (kg/m <sup>3</sup> )	872,2	871,8	875,9	876,5	850 - 900
Resíduo de Carbono (%)	0,1075	0,0066	0,0593	0,5072	0,050
Estabilidade à oxidação (h)	-	10,54	1,19	3,29	6
Ponto de entupimento a frio (°C), máx.	16	10	0	12	19
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	6,10	6,18	6,59	6,00	3 - 6
Teor de água (mg/kg)	20	10	-	20	500

Como podemos observar dentre as características analisadas a estabilidade a oxidação foi a propriedade que mais desviou dos valores especificados pela resolução n° 07 de 2008 da ANP. O valor encontrado para o ensaio 2 está acima do mínimo de 6 horas exigidos pela legislação, porém, as amostras provenientes de óleo de buriti apresentaram valores muito abaixo dos exigidos. Vale salientar que o óleo de buriti contém altas concentrações de ácido graxo insaturado, principalmente o oléico, o que contribui para uma menor estabilidade oxidativa deste óleo e seus derivados em relação ao de palma, cuja composição é rica em ácido palmítico.

Os valores de viscosidade também se encontraram fora dos padrões exigidos, porém, são próximos aos 6 mm<sup>2</sup>/s especificados na resolução.

Para visualizar o comportamento da metodologia proposta (sem utilização de água durante a purificação) no que se refere à alteração dos parâmetros reacionais, foram realizados ensaios extra, onde foram modificadas as condições de operação. A caracterização destas amostras foi realizada no LAPAC (Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis do Instituto de

Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará) e o resultado, bem como, as condições utilizadas pode ser visualizado na Tabela 22:

Tabela 22 - Caracterização das Amostras Correspondentes aos ensaios de 5 a 9 da Tabela 9

<b>Ensaio</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>ANP</b>
<b>Óleo</b>	<b>Palma</b>	<b>Palma</b>	<b>Palma</b>	<b>Buriti</b>	<b>Buriti</b>	-
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>70</b>	<b>70</b>	<b>50</b>	<b>70</b>	<b>70</b>	-
<b>Razão Molar</b>	<b>1:7,5</b>	<b>1:6</b>	<b>1:9</b>	<b>1:7,5</b>	<b>1:6</b>	-
<b>Porcentagem de catalisador (%)</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	-
Teor de Éster (%)	96,1	96,4	95,2	-	95,6	96,5
Monoacilglicerol (%)	0,441	0,500	0,442	2,277	0,400	Anotar
Diacilglicerol (%)	0,103	0,121	0,098	0,385	0,270	Anotar
Triacilglicerol (%)	0,003	0,003	-	0,003	0,143	Anotar
Etanol (%)	0,05	0,05	0,06	0,04	0,05	0,20
Glicerol Livre (%)	0,052	0,051	0,058	0,700	0,070	0,02
Glicerol Total (%)	0,182	0,200	0,187	1,347	0,227	0,25
Resíduo de Carbono (%)	0,004	0,008	0,008	0,3	0,04	0,05
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50 °C, máx.	1	1	1	1	1	1
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	4,2	4,2	4,2	5,8	4,6	3 – 6
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4	0,5
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín. (h)	22,65	22,35	19,50	2,70	> 25	6

Como observado, a caracterização destas amostras obteve melhores resultados, inclusive para a viscosidade que se manteve dentro dos limites e para a estabilidade à oxidação cujo único valor fora dos padrões foi novamente para o biodiesel de buriti.

Outros ensaios foram realizados posteriormente, utilizando para isso um reator do tipo autoclave (PARR modelo 4842), e correspondem aos 10 e 11 (palma) e 12 e 13 (buriti) na Tabela 10. Como pode ser visto na Tabela 23 esses ensaios foram realizados a altas temperaturas e a uma proporção óleo/álcool de 1:15. Sabemos que na catalise alcalina em meio homogêneo não são necessárias condições tão altas de temperatura ou razão molar, porém, tais condições foram escolhidas de forma a realizar uma comparação mais precisa entre a etanolise alcalina em meio homogêneo e heterogêneo (que exige tais condições). A idéia era verificar se a facilidade de separação do catalisador e o conseqüente aumento da facilidade de purificação das amostras compensariam o consumo extra de energia (aumento da temperatura) e reagente (aumento da quantidade de álcool etílico, devido ao aumento da razão óleo/álcool) e se o catalisador adotado na catalise heterogênea (hidrotalcita) teria desempenho equivalente ao do hidróxido de potássio. A Tabela 23 apresenta os resultados dos rendimentos e teores de ésteres dos ensaios 10, 11, 12 e 13.

Tabela 23 - Rendimento e Teores de Ésteres dos Ensaio 10, 11, 12 e 13

<b>Ensaio</b>	<b>Óleo</b>	<b>Tipo de catalisador</b>	<b>Porcentagem de catalisador (%)</b>	<b>Rendimento (%)</b>	<b>Ésteres (%)</b>
10	Palma	KOH	3	69,78	93,22
11	Palma	-	0	85,04	14,45
12	Buriti	KOH	3	88,43	88,70
13	Buriti	-	0	61,20	49,34

Como observado os ensaios realizados sem a utilização de catalisador (11 e 13) apresentaram teores de ésteres muito reduzidos. Portanto, podemos concluir que mesmo a alta temperatura e razão molar, o incremento da quantidade de catalisador homogêneo (KOH) exerce efeito altamente positivo na transesterificação.

As amostras dos ensaios 10 e 12, apresentaram comportamento diferente das amostras dos ensaios 1 e 3 (realizados sob condições mais brandas de temperatura e menor razão óleo/álcool), durante o processo de purificação. A decantação da glicerina após a evaporação do etanol foi mais rápida e a formação de emulsão durante o processo de lavagem foi menos intensa nos ensaios 10 e 12 que nos ensaios 1 e 3. Diante disto o rendimento superior nesses ensaios já era esperado. A Fotografia 15 apresenta imagens da amostra do ensaio 10 após a evaporação do excesso de etanol, nela podemos observar a formação de duas fases distintas.

Fotografia 15 - Amostra de biodiesel de palma obtida a 230 °C, e 3 % de KOH



Fonte – Produção do autor

### 5.3.2 Etanólise Alcalina em Meio Heterogêneo

As reações em meio heterogêneo foram realizadas com o catalisador hidrotalcita e os óleos de palma e buriti. Primeiramente, para efeitos de comparação os óleos foram transesterificados nas mesmas condições (ensaios 14 e 15). Visando avaliar o efeito do incremento da porcentagem de catalisador na conversão dos triacilgliceróis a ésteres etílicos, optou-se por transesterificar novamente o óleo de buriti a uma porcentagem de catalisador de 5% em relação à massa de óleo, à mesma razão molar óleo/álcool e temperatura dos ensaios anteriores. Essa reação corresponde ao ensaio 16. Também foram realizados ensaios visando avaliar o efeito da temperatura, para isto, a temperatura de reação foi diminuída para 200 °C,

mantendo-se fixa em 3 % a porcentagem de catalisador (ensaio 17). Para avaliar o efeito da interação entre temperatura e catalisador foi realizada uma reação variando-se ambos os fatores, tal reação corresponde ao ensaio 18.

A Tabela 24 apresenta os resultados obtidos com as reações realizadas em meio heterogêneo.

Tabela 24 - Resultados dos ensaios realizados em meio heterogêneo

<b>Ensaio</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
<b>Óleo</b>	<b>Palma</b>	<b>Buriti</b>	<b>Buriti</b>	<b>Buriti</b>	<b>Buriti</b>
Temperatura (°C)	230	230	230	200	215
Razão Molar	1:15	1:15	1:15	1:15	1:15
Porcentagem de catalisador (%)	3	3	5	3	4
Glicerol (%)	1,2723	1,1425	0,9836	2,8060	1,2314
Conversão (%)	87,88	89,12	90,63	73,28	88,27

Relacionando os dados obtidos com trabalhos encontrados na literatura podemos perceber que as conversões foram satisfatórias. Silva, 2008, utilizando hidrotalcita com a mesma razão 0,33 (Al/Al+Mg), alcançou uma conversão de 30,85 % na metanólise do óleo de soja, a temperatura de 230 e 3 % de catalisador, porém, a uma razão molar óleo/álcool igual a 1:13.

Para as condições de porcentagem de catalisador (5 %) e temperatura (230 °C) Silva, 2008 alcançou a conversão máxima de 90,66 %, ao transesterificar o óleo de soja a uma razão molar de 1:13. Portanto, podemos observar que a conversão do óleo de buriti nessas condições é satisfatória quando comparada aos dados disponíveis em literatura. Também é possível observar o efeito positivo da porcentagem de catalisador na conversão, que para a etanólise do óleo de buriti alcançou valor acima de 90 %.

Durante a execução dos experimentos foi observado que a separação dos co-produtos da etanólise se deu de forma mais rápida nesses ensaios que nos executados com catalisador homogêneo. Este comportamento era esperado, visto que os catalisadores heterogêneos facilitam a separação sendo facilmente retirados da mistura. A formação de emulsão também foi menos intensa durante a lavagem, nessas amostras que nas obtidas por catálise homogênea. A Fotografia 16 apresenta imagens da amostra correspondente ao ensaio 15 durante o processo de purificação.

Fotografia 16 - Amostra de biodiesel de buriti obtida a 230 °C, com o auxílio de catalisador heterogêneo.



Fonte – Produção do autor

A caracterização destas amostras foi realizada, no Laboratório de Tecnologias Verdes da Escola de química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com base nas recomendações da ANP e é apresentada na Tabela 25.

Tabela 25 - Caracterização das Amostras referentes aos Ensaio 14, 15, 16, 17 e 18

<b>Ensaio</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>ANP</b>
<b>Óleo</b>	<b>Palma</b>	<b>Buriti</b>	<b>Buriti</b>	<b>Buriti</b>	<b>Buriti</b>	-
<b>Temperatura °C</b>	<b>230</b>	<b>230</b>	<b>230</b>	<b>200</b>	<b>215</b>	-
<b>Razão Molar</b>	<b>1:15</b>	<b>1:15</b>	<b>1:15</b>	<b>1:15</b>	<b>1:15</b>	-
<b>Porcentagem de catalisador (%)</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	-
Teor de Éster (%)	92,43	87,80	95,79	69,54	83,68	96,5
Monoacilglicerol (%)	2,9736	3,5035	2,9825	5,7524	3,5663	Anotar
Diacilglicerol (%)	2,0161	1,1103	0,8996	6,6150	1,3714	Anotar
Triacilglicerol (%)	0,3294	0,1218	0,0782	2,5566	0,2295	Anotar
Glicerol Livre (%)	0,16748	0,05679	0,06877	0,0643	0,0793	0,02
Glicerol Total (%)	1,2723	1,1425	0,9836	2,8060	1,2314	0,25

Sob as mesmas condições de operação, a reação realizada com óleo de palma (ensaio 14) apresentou resultados superiores à de buriti (ensaio 15) no que se refere aos teores de ésteres, mono-, di- e triacilgliceróis e glicerol total. Somente o teor de glicerol livre da amostra correspondente ao ensaio 15, realizado com óleo de buriti, demonstrou resultado superior a de palma estando inclusive próximo do valor exigido pelos padrões da ANP.

### 5.3.3 Efeito do Tipo e do Aumento da Porcentagem de Catalisador

O efeito do tipo do catalisador na reação do óleo de palma pode ser verificado relacionando as porcentagens de ésteres nas amostras finais dos ensaios 10, 11 e 14, cujas condições de temperatura e razão molar óleo/etanol adotadas foram as mesmas. Com os resultados verificamos que a ausência de catalisador resulta em baixas conversões, como já era esperado. Quanto ao tipo de catalisador, a reação executada com o hidróxido de potássio apresentou porcentagem de éster superior a da hidrotalcita. Quanto ao biodiesel de buriti, relacionando os resultados dos ensaios 13 (realizado sem catalisador), ensaios 12 (realizado com 3% de KOH) e 15 (realizado com a presença de 3% de hidrotalcita), o mesmo comportamento positivo é observado quando se aumenta a porcentagem de catalisador, e o desempenho do KOH também se mostrou superior.

A Tabela 26 relaciona estes resultados de forma a facilitar a visualização.

Tabela 26 - Efeito do Catalisador na Porcentagem de Ésteres nas Amostras do Biodiesel

Ensaio	Óleo	Tipo de catalisador	Porcentagem de catalisador (%)	Teor de ésteres (%)
10	Palma	KOH	3	93,22
11	Palma	-	0	14,45
14	Palma	Hidrotalcita	3	92,43
12	Buriti	KOH	3	88,70
13	Buriti	-	0	49,34
15	Buriti	Hidrotalcita	3	87,80

### 5.3.4 Efeito do Aumento de Temperatura

Relacionando os ensaios 15 e 17 podemos observar o efeito da temperatura na conversão. Portanto, podemos concluir que o aumento da temperatura de reação exerce efeito positivo na conversão dos triacilgliceróis a ésteres, pois, com a mesma porcentagem de hidrotalcita, aumentado a temperatura de 200 °C para 230 °C, o teor de ésteres aumenta de 69,79 para 87,80 %. A interação temperatura/catalisador também exerce efeito positivo quando ambos os fatores são aumentados, pois variando de 200 °C e 3% (ensaio 17) para 215 °C e 4% (ensaio 18), e 230 °C e 5% (ensaio 16), o teor de ésteres nas amostras aumenta continuamente.

A Tabela 27 relaciona os resultados referentes à temperatura de forma a facilitar a visualização:

Tabela 27 - Efeito da Temperatura nas Reações Heterogêneas

Ensaio	Óleo	Tipo de catalisador	Porcentagem de catalisador (%)	Temperatura (°C)	Teor de ésteres (%)
15	Buriti	Hidrotalcita	3	230	87,80
16	Buriti	Hidrotalcita	5	230	95,79
17	Buriti	Hidrotalcita	3	200	69,54
18	Buriti	Hidrotalcita	4	215	83,68

## 6. CONCLUSÕES

A análise dos resultados permite concluir que o método de purificação de ésteres etílicos, proposto neste trabalho, é viável do ponto de vista técnico, apresentando resultados superiores quando comparado ao processo tradicional de lavagem com água aquecida.

Uma avaliação geral dos resultados indica que a obtenção de biodiesel de palma e de buriti, utilizando hidrotalcita como catalisador da reação, é possível, porém estudos adicionais referentes à otimização das condições experimentais ainda se fazem necessários, pois, ao compararmos os catalisadores utilizados podemos concluir que o catalisador homogêneo (KOH) apresentou melhores resultados, em relação ao heterogêneo (hidrotalcita). A priori, os resultados nos levam a concluir que devido ao fato de as reações realizadas com KOH terem apresentado melhores resultados, as condições exigidas à catálise heterogênea (altas temperaturas e razão molar) não compensam a utilização do catalisador heterogêneo, pois os custos com energia e reagentes seriam aumentados. Porém, a redução das despesas durante o processo devido à minimização dos problemas ambientais e referentes à purificação, visto que o catalisador heterogêneo é separado com maior facilidade e não gera tantos rejeitos, pode ser uma justificativa ao uso de catalisadores básicos heterogêneos. Obviamente uma avaliação econômica detalhada deve ser realizada antes da escolha do processo.

No que se refere ao tipo de óleo, o biodiesel de óleo de palma apresentou melhores características físico-químicas, principalmente em relação aos teores de ésteres, que o de buriti obtido sob as mesmas condições, independentemente do método de purificação ou do tipo de catalisador adotado.

Portanto, a partir dos resultados desta dissertação as conclusões tiradas são:

- A metodologia de purificação que não utiliza água mostrou superioridade em relação à tradicional;
- A catálise homogênea apresentou melhores resultados em todas as condições utilizadas;
- O aumento da porcentagem de catalisador, bem como da temperatura de reação influenciam positivamente a conversão;
- O biodiesel de palma apresentou melhores características que o de buriti;

## 7. REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, Marcos L. S. et al . Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil by absorption and emission spectroscopies. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 16, n. 6a, Dec. 2005.

ANTONIO, L. C.; BARICCATTI, R. *Caracterização da Síntese de Biodiesel Através de Espectrofotometria de IV e Calorimetria*. A. In: Anais do I Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica. 2009, Toledo, PR. Disponível em: <http://www.utfpr.edu.br/toledo/pdf>. Acesso em: 17 Ago 2010.

**AOCS** - AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, 5ed. Champaign, 2001. **Section A:** Vegetable Oil Source Materials, Ad 4 -52.; **Section B:** Oilseed By-Products, Ba 3 -38.; **Section C:** Commercial Fats and Oils, Ca 2e -84; Ca 5a -40; Ca 14 -56; Cd 1 -25; Cd 3 -25; Cd 3d -63; Ce 2 -66.

ARAÚJO, M. C. de. *Utilização de Hidrotalcitas Mg/Co/Al na Conversão de Etanol*. 2003. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, SP.

BAIL, A. Utilização de catalisador heterogêneo para a obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir da transesterificação do óleo de soja. 2008. 103f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química. Universidade Federal do Paraná, PR.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução nº 7 de 19 de março de 2008. Define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável. **Diário oficial da união**. 20 de março de 2008.

BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº. 270, de 22 de setembro de 2005. *Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal*. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J.; *Trans. ASAE* 2001, 44, 1429.

CANTRELL, D. G.; GILLIE, L. J.; LEE, A. F.; et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, 287 p. 183–190,2005.

CARTONI, Celso Ricardo. Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental. Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. 2009.

CAVANI, F., TRIFFIRÓ, F., VACCARI, A., Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v.11, n° 2, p.173 dezembro,1991.

CHEN, M. I. B; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHA, S.; *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2001**, 16, 53.

CHEN, C.W.; CHONG, C.L.; GHAZALI, H.M.; LAI, O.M. Interpretation of triacylglycerol profiles of palm oil, palm kernel oil and their binary blends. *Food Chemistry*, 14, 178 - 191. 2005.

CONCEICAO, L. da; PERGHER, S. B. C.; MORO, C. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Quím. Nova**, São Paulo, v.30, n.5, Oct. 2007.

COSTA, E. C.; LHAMAS, D. E. L.; MOTA, S. A. P.; MACHADO, N. T.; ARAÚJO, M. E.; BRASIL, H. F. F.; SANTOS, D. N. Estudo da influência da razão molar no processo de purificação dos ésteres etílicos resultantes da etanólise do óleo de palma bruto. In: **Anais XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2010.

COSTA NETO, P. R. da. *Obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja*. 133f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de química. Universidade Federal de Santa Catarina, ST. 2002.

COSTA, B.; BARRETO, A. J.; ANTONIOSI, N. R. F. **Caracterização e controle de qualidade do biodiesel: aspectos gerais**. Ministério da ciência e da tecnologia. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/noticias/conteudo/painelBio\\_Bill.pdf](http://www.inmetro.gov.br/noticias/conteudo/painelBio_Bill.pdf). Acesso em 02 dez. 2010.

- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 21, n. 3, Jun. 1998.
- DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 77, n. 12, 2000.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 466–487, 2005.
- DEMIRBAS, A.; Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics; **Progress in Energy and Combustion Science**; JAN, 2006.
- DI SERIO, M. LEDDA, M. COZZOLINO, G. MINUTILLO, R. TESSER and E. Santacesaria, Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 3009, 2006.
- DRAUZ, K.; WALDMANN, H.; SAUERBREI, B. In: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B.; Herrmann, W.A., ed.; vol. 2, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996, p 769.
- FACCINI, C. S. Uso de adsorventes na purificação de biodiesel. 2008. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS.
- FARIA, E. A.; MARQUES, J. S.; DIAS, I. M.; ANDRADE, R. D. A.; SUAREZ, P. A. Z.; PRADO, A. G. S. **Nanosized and Reusable SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalyst for Highly Efficient Biodiesel Production by Soybean Transesterification.** *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 20, No. 9, 1732-1737, 2009.
- FERREIRA, E. J. L. F. *Manual das palmeiras do acre, brasil*. Instituto Nacional de Pesquisas/Universidade Federal do Acre. 2007.

- FERREIRA, M. das G. R. *Buriti (Mauritia flexuosa L.)*. CPAF-RO. Memória Técnica (Embrapa Rondônia). Porto Velho, RO, 2005. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/item/18927>. Acesso em: 08 de outubro de 2010.
- FERREIRA, E. J. L.; BANDEIRA, J. de R.; LIMA, J. E. S. Mapeamento, densidade de plantas e cálculo preliminar do potencial de produção de Frutos de buriti (*Mauritia flexuosa*) na região de rio branco e adjacências, acre, Brasil. In: Anais/Resumos da 61ª Reunião Anual da SBPC. 2009; Manaus, AM. Disponível em: <http://www.sbpcnet.org.br/livro/61ra/>. Acesso em: 08 de out. 2010.
- FOON, C. S.; MAY, C. Y. ; AHNGAN, M. ; HOCK, C. C. Kinetics Study on Transesterification of Palm Oil. **Journal of Oil Palm Research**, v. 16, n. 2, p.19-29, 2004.
- FRANÇA L. F.; REBER , G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. *J. Supercrit. Fluids*, 1999, 14, 247.
- FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R.O., Pryde, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63, 1375–1380, 1986.
- GARCIA-QUIROZ, A.; MOREIRA, S. G. C.; MORAIS, A. V.; SILVA, A. S.; da ROCHA, G. N.; ALCÂNTARA, P.; *Instrum. Sci. Technol.* **2003**, 31, 93.
- GONÇALVES FILHO, E. L.; MACHADO, R. B. P.; RODRIGUES, J. R.; GONZALEZ, W. A.; PASTURA, N. M. R. **Craqueamento do Óleo de Dendê por Catalisadores de Ácido Fosfórico Suportado em Sílica**. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel. 2007.
- KAIEDA, M.; SAMUKAWA, T.; KONDO, A.; FUKUDA, H.; *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, 91, 12.
- KAIEDA, M.; SAMUKAWA, T.; MATSUMOTO, T.; BAN, K.; KONDO, A.; SHIMADA, Y.; NODA, H.; NOMOTO, F.; OBTSUKA, K.; IZUMOTO, E.; FUKUDA, H.; *J. Biosci. Bioeng.* **1999**, 88, 12.

KHAN, A. K. **Research into Biodiesel: Kinetics & catalyst and development**. Maio, 2002. 39 p. Tese (Mestrado de Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Quesland. Brisbane, Quesland, Australia, 2002.

KNOTHE, G.; *A&G* **2002**, *12*, 222.

KNOTHE, Gerhard. et al. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgar Blücher, 2006.

LEEVIJIT, T.; WISUTMETHANGOON, W.; PRATEEPCHAIKUL, G.; TONGURAI, C.; ALLEN, M. 2004a. A second order kinetics of palm oil transesterification, The Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment", Hua Hin, Thailand, 1: 277 - 281.

LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel Like Fuels Obtained by Pyrolysis of Vegetable Oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 71 987, 2004.

LHAMAS, D. E. L. **Investigação do processo de purificação do biodiesel do óleo de palma (Elaeis guineensis)**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2009.

LHAMAS, D. E. L.; MOTA, S. A. P.; COSTA, E. C.; MACHADO, N. T.; ARAÚJO, M. E.; BRANCO, R. N. C.; COSTA, J. M. M. Avaliação de metodologias de purificação do biodiesel etílico de óleo de palma (*Elaeis guineensis*) refinado e bruto. In: **Anais XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2010.

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

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

MONTEIRO R. S., SANTOS R. T. P. dos, Monteiro N. Jr.1, ARANDA, D.A.G. BIODIESEL METÁLICO E ETÍLICO DE PALMA SOBRE ÁCIDO NIÓBICO. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador. Disponível em: <[http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0457\\_05.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0457_05.pdf)>. Acesso em: 15 set. 2010.

MORETTO, Elaine; FETT, Roseane. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.

MOTA, S. A. P. , Estudo do Processo de Separação e Purificação da Mistura Reacional da Transesterificação do Óleo de Palma (*Elaeis Guineensis*, Jacq). 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2009.

NATALI, A. A. Dendê: nascido para dar muito óleo. *Agrianual*, São Paulo, 219-226, 1996.

NEHEMIAS, M. et. al. **Produção de biodiesel etílico utilizando misturas de óleo de fritura e óleo de soja por catálise básica.** *in: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE. Anais* 2004.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74, 1457–1463, 1998.

O'BRIEN, R. D. *Fats and Oil: Formulating and Processing for Applications*. 3 Ed. Texas: CRC, 2008.

PENILDO, P. F.; O álcool combustível: obtenção e aplicação nos motores. Ed. Nobel: São Paulo, 1981.

PETERSON, C.L.; AULD, D.L.; KORUS, R.A. Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization. ***Journal Of American Oil Chemical Society***, v.60, p.1579-1587, 1983.

PIANOVSK, J. G., **Utilização de misturas de óleo diesel e ésteres etílicos de óleo de soja como combustível alternativo: Análise do desempenho do processo de combustão do motor diesel**. Junho, 2002 *Tese (Mestrado em Ciências)*. Departamento de Engenharia Mecânica. Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

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

REIS, S. C. M.; LACHTER, E. R.; SAN GIL, R. A. da S. **Transesterificação do óleo de palma e soja por ácido**. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel. 2007. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/66.pdf>. Acesso em: 17 out. 2010.

REZENDE, S. M.; SOARES, B. G.; COUTINHO, F. M. B.; REIS, S. C. M.; REID, M. G.; LACHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V. Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 15, n. 003, p. 186 – 192, 2005.

RINALDI, Roberto et al. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 30, n. 5, Oct. 2007.

RITTNER, H. *Óleo de palma: processamento e utilização*. São Paulo, 1.ed., 1996.

RODRIGUES, J. P.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C.; IHA, O. K.; AGUIAR, G. H. M.; RAMOS, M. B.; MARTINS, R. S.; REIS, I. **Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo**. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel. 2007. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/11.pdf>. Acesso em: 11 out. 2010.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p.199-210, 1998.

SCHWAB, A.W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, 65, 1781.

SHAHIDI, F. Quality Assurance of Fats and Oils In: SHAHIDI, F (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6<sup>a</sup> ed. v.1, John Wiley & Son, New York p.565-576, 2005.

SILVA, C. C. C. M, *Produção de biodiesel a partir do óleo de soja utilizando hidrotalcita como catalisador*. Tese submetida ao corpo docente da escola de química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. UFRJ 2008.

SILVA, S. M. *Desacidificação por via física de óleo de buriti (Mauritia flexuosa)*. 2009. 144f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, SP.

SILVA, M. G. S.; LOPES, A. C. O.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Estudo do Processo de Purificação do Biodiesel de Soja Empregando a Técnica do Planejamento Experimental. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007.

SINGH, J.; BARGALE, P.C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. **Journal of food engineering**, v. 43, p. 75-82, 2000.

SOLOMONS, T. W.; **Química orgânica 2**, 7 ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.

SOUZA, M.P. Degomagem de Miscela de Óleo de Milho (Zea mays, L.) por Ultrafiltração. Campinas 2004. Dissertação de doutorado – FEA/UNICAMP.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 3, p. 667-676, 2007.

WATANABE, Y. SHIMADA, Y. SUGIHARA, A. and TOMINAGA, O. Enzymatic Conversion of Waste Edible Oil to Biodiesel Fuel in a Fixed- Bed Bioreactor. **J. Am.Oil Chem. Soc.** Vol. 78; no. 7; 2001.

WEISS, E. A. **Oilseed crops**. 1a ed. London: Longman, 1983. cap. 11 – Oilseed processing and products, p. 528 – 596.