



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

LOUISE CAROLINA GONÇALVES TEIXEIRA

PRODUÇÃO DE BIODIESEL DA GORDURA DE MURUMURU (*Astrocaryum murumuru*) VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

**BELÉM-PA
Setembro-2010**

LOUISE CAROLINA GONÇALVES TEIXEIRA

PRODUÇÃO DE BIODIESEL DA GORDURA DE MURUMURU (*Astrocaryum murumuru*) VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

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

ORIENTADORES: Prof^o. Dr. Luiz Ferreira de França
Prof^a Dr^a. Nádia Cristina Fernandes Corrêa

BELÉM-PA
2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Setorial do Curso de Mestrado em Engenharia Química

Teixeira, Louise Carolina Gonçalves

Produção de biodiesel da gordura de Murumuru (*Astrocaryum murumuru*)/ Louise Carolina Gonçalves Teixeira; orientadores, Luiz Ferreira de França e Nádia Cristina Fernandes Corrêa.- Belém, 2010

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010

1. Biodiesel 2. Catálise heterogênea 3. Óleos vegetais Título

CDD 22. ed. 660.2995

LOUISE CAROLINA GONÇALVES TEIXEIRA

PRODUÇÃO DE BIODIESEL DA GORDURA DE MURUMURU (*Astrocaryum murumuru*) VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

DATA DA AVALIAÇÃO: 24/09/2010

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Ferreira de França
(Orientador – PPEQ/ITEC/UFPA)

Prof^a. Dr^a. Nádia Cristina Fernandes Corrêa
(Orientadora – PPEQ/ITEC/UFPA)

Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves
(Membro – PPEQ/ITEC/UFPA)

Dr. Marcos Enê Chaves de Oliveira
(Membro – Embrapa)

Prof^a. Dr^a. Marilena Emmi Araújo
(Suplente – PPEQ/ITEC/UFPA)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Rita Nazaré Gonçalves Teixeira, que em vida sempre comemorou com muita alegria as minhas vitórias e hoje infelizmente não poderá estar ao meu lado no término de mais uma etapa de minha vida profissional; e ao meu pai Daniel Moraes Teixeira, que por tão pouco sempre se orgulhou de mim, apoiando e incentivando as minhas escolhas.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, por estar sempre ao meu lado, iluminando meu caminho e me fortalecendo a cada obstáculo.

A minha mãe Rita Gonçalves (in memória), por tudo que fez por mim em vida.

A minha irmã Lorena Gonçalves, que renunciou de tudo para cuidar da nossa mãe, para que eu pudesse dar continuidade aos meus estudos.

Ao meu orientador Prof^o Dr. Luiz Ferreira de França, pelos ensinamentos, pela paciência, pela oportunidade de interação com a Universidade Federal do Rio de Janeiro.

A minha orientadora Prof^a Dr^a. Nádia Corrêa pela contribuição na realização deste trabalho e pela compreensão no momento da perda da minha mãe.

Ao Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado pela bolsa de projeto no período em que eu ainda não havia sido contemplada com a bolsa CNPQ, pois sem a mesma eu seria obrigada a abandonar o curso de mestrado.

Ao meu pai Daniel Teixeira e sua mulher Mariza Felipe, que sempre estiveram à disposição no momento em que precisei de ajuda.

A minha querida amiga desde a graduação, Denise Sardinha, por estar sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis e ter me ensinado Análise Estatística.

Ao Prof^o D. Sc. Donato Aranda pela simpatia e atenção nos meses que precisei usar o seu laboratório GREENTEC-UFRJ.

A Prof^a D. Sc. Mariana Mattos que cedeu o LABTECH para produção de Hidrotalcita.

Ao Dr^o Marcos Êne e Prof^o Dr^o Roberto Neves pela participação da banca, pela atenção e sugestões neste trabalho.

A Adjane Rodrigues, Helena Teixeira e Adelaide pela ajuda nas análises realizadas no Laos-UFPA.

Ao Evilácio Teixeira, um amigo para todas as horas.

Ao amigo Anderson Matias pela ajuda nas análises e extração da gordura.

Ao amigo Bruno Akio por estar sempre de bom humor e me ajudar a plotar meus gráficos.

As “minhas amigas da cidade maravilhosa”, Carla Cristina e Chaline Detoni, pela amizade, carinho, apoio durante minha estada no Rio de Janeiro e sugestões valiosas em meu trabalho.

As queridas Samanta Pereira e Alice Simon, pela paciência nos meses em que vivemos juntas e nos divertimos.

Aos meus amigos Alcides e Patrícia Pamplona pela estada no Rio de Janeiro.

Aos meus amigos e colegas do Laos, Patrícia, Jaqueline, Marília, Gisele, Camila Lima e Camila Batista.

Aos meus colegas do GREENTEC e LABTECH, Jussara, Ana Paula, Raísa, Alex, Reinaldo, Kevin, Jocarla, Michelli, Robinson, Nielson, Leandro, Otávio e Camila.

A Luciana Camacho, Cristiane e Sidney, pelas análises de glicerol enzimático, cromatografia e controle de qualidade do biodiesel.

Aos colegas Kébler Oliveira e Solange Pedroza, pela ajuda no modelo cinético.

Aos professores e colegas de curso de pós graduação em engenharia química.

À bibliotecária Maria Ivone Costa pela correção e orientação das referências bibliográficas.

Ao secretário do PPEQ, Sr. Ribamar pelas informações em relação ao mestrado.

A indústria ENGEFAR.S.A, pelas sementes cedidas e extração da gordura.

E a todos os amigos, colegas e funcionários que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e que, neste instante, não foram citados.

Por último, mas não menos importante, ao CNPQ pelo apoio financeiro.

"Ninguém abre um livro sem que aprenda alguma coisa".
(Autor desconhecido)

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a viabilidade da oleaginosa Murumuru (*Astrocaryum murumuru*) como matéria prima para a produção de biodiesel através do uso de catálise heterogênea básica na transesterificação. O murumuru é um fruto constituído de polpa e amêndoa, sendo que esta produz cerca de 50% de uma gordura branca, inodora, com a vantagem de não rancificar facilmente, pois é rica em ácidos graxos saturados de cadeia curta como láurico e mirístico. O biodiesel convencionalmente é produzido através da rota catalítica básica homogênea. No entanto, essa rota apresenta algumas desvantagens, tais como: a saponificação dos ésteres e a dificuldade de remoção do catalisador. Por outro lado, a rota catalítica heterogênea evita os inconvenientes da catálise homogênea, reduzindo a quantidade de efluentes aquosos gerados no processo e a reutilização dos catalisadores. O catalisador heterogêneo hidrotalcita foi sintetizado e caracterizado através das análises de fluorescência de raios X, difratometria de raios X, análise termogravimétrica, análise textural (método BET) e microscopia eletrônica de varredura. Foi realizado um planejamento fatorial completo utilizando metanol como reagente. As variáveis independentes foram temperatura, razão molar e concentração de catalisador e a variável de resposta foi a conversão, medida através do método espectrofotométrico. Essas reações foram conduzidas em um reator batelada pressurizado. A melhor conversão encontrada a partir do planejamento foi de 88,97% para razão molar de metanol/óleo igual a 12, temperatura de 200°C e concentração de catalisador igual a 6%, em 1 hora de reação. Para essa condição, foram realizados estudos cinéticos e testada a utilização de etanol, através do estudo cinético pode-se obter uma boa correlação entre as constantes cinéticas e conversão, quando utilizado o modelo que considera reação reversível, reação química como etapa controladora que segue o mecanismo de Eley Rideal.

Palavras-chave: biodiesel, murumuru, catalisador heterogêneo.

ABSTRACT

This work investigated the feasibility of Murumuru oilseed (*Astrocaryum murumuru*) as raw material for biodiesel production through the use of heterogeneous catalysis in the basic transesterification. Murumuru is a fruit composed of pulp and kernel, producing about 50% of white fat, odorless, with the advantage of not be tasteless easily because it is rich in saturated fatty acids of short-chain such as for lauric and myristic. The biodiesel is conventionally production through the basic homogeneous catalysis. However this catalysis presents a few inconvenients, such as saponification of esters and the difficulty of removing the catalyst. On the other hand, the heterogeneous catalytic route avoids the drawbacks of homogeneous catalysis, reducing the amount of aqueous effluent generated during the process and reuse of catalysts. The heterogeneous catalyst hydrotalcite, was synthesized and evidenced by analysis of X-ray fluorescence, X – ray diffraction, thermal analysis, textural analysis (BET method) and electronic scanning microscopy. A complete factorial planning was conducted using methanol as reacting product. Independent variables were temperature, molar ratio and catalyst concentration and the response variable was the conversion, measured through spectrophotometric method. These reactions were conducted in to a pressurized batch reactor. The best conversion found through factorial planning was 88,97% for molar ratio of methanol/oil worth 12, temperature of 200°C and catalyst concentration equaling 6% in 1 hour of reaction. For this condition, kinetic studies were performed and tested the use of ethanol; through the kinetic study a good correlation can be achieved between the kinetic constants and conversion when using the model that considers reversible reaction, chemical reaction as controlling stage following the Eley Rideal mechanism.

Key words: biodiesel, murumuru, heterogeneous catalyst.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Estrutura 1	Estrutura típica de um triacilglicerol	19
Estrutura 2	Estruturas do palmitato de metila (a), linolato de metila (b) e linoleato de metila (c)	21
Fotografia 1	Amêndoa de Murumuru	22
Fluxograma 1	Cadeia produtiva do biodiesel	26
Estrutura 3	Mecanismo geral do processo de transesterificação de triacilglicerídeos	27
Quadro 1	Controle de Qualidade do Biodiesel	31
Quadro 2	Força Motriz	33
Quadro 3	Determinação do Termo de adsorção geral	34
Quadro 4	Fator Cinético (f_c)	34
Quadro 5	Reação Química	35
Quadro 6	Expoente de adsorção (n)	35
Estrutura 4	Estruturas da (a) brucita e do (b) composto tipo hidrotalcita	37
Fotografia 2	Esquema de síntese da hidrotalcita por coprecipitação	48
Fotografia 3	Reator PARR	53
Esquema 1	Reações referentes ao método do Glicerol Enzimático	56
Gráfico 1	Difratograma da amostra de hidrotalcita HT 0,33	64
Gráfico 2	Difratograma da amostra da hidrotalcita calcinada a 400°C	65
Gráfico 3	Curva termogravimétrica da hidrotalcita	66
Fotografia 4	MEV da Hidrotalcita 0,33 (a) e Hidrotalcita 0,33 calcinada a 400°C (b)	68
Fotografia 5	Funil de decantação com biodiesel de murumuru e glicerina límpida após 24 horas	69
Gráfico 4	Diagrama de Pareto _ Efeitos padronizados, referentes aos efeitos das variáveis independentes e suas interações na variável resposta (Y,%)	71
Gráfico 5	Superfície de resposta para a conversão, em função de C e T, mantendo R no ponto central (R no nível igual a 0)	72
Gráfico 6	Superfície de resposta para a conversão, em função de R e T, mantendo C no ponto central (C no nível igual a 0)	73
Gráfico 7	Superfície de resposta para a conversão, em função de R e C, mantendo T no ponto central (T no nível igual a 0)	73
Gráfico 8	Comparação da conversão entre a metanólise e etanólise	75
Gráfico 9	Comparação dos valores observados versus preditos na conversão obtida utilizando metanol	79
Gráfico 10	Comparação dos valores observados versus preditos na conversão obtida utilizando etanol	79
Gráfico 11	Difratograma da HT0,33 fresca (a), HT0,33 reutilizada (b) e HT0,33 calcinada (c)	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Estruturas químicas dos ácidos graxos mais comuns	20
Tabela 2	Características da gordura extraída das amêndoas de murumuru	24
Tabela 3	Características da gordura de murumuru	25
Tabela 4	Combinações de cátions divalentes e trivalentes em HDL	38
Tabela 5	Quantidade de reagentes utilizados para a síntese da hidrotalcita (0,33)	48
Tabela 6	Variáveis de entrada e seus respectivos níveis	51
Tabela 7	Matriz de planejamento	52
Tabela 8	Dimensões e pesos das 100 amêndoas do Murumuru	61
Tabela 9	Características físico-químicas das amêndoas de Murumuru	61
Tabela 10	Características da gordura do murumuru	62
Tabela 11	Composição química elementar da hidrotalcita	63
Tabela 12	Comparação dos ângulos de Bragg teóricos (JCPDS 14-191) e reais (HT's)	64
Tabela 13	Parâmetros de célula unitária dos catalisadores	65
Tabela 14	Resultados da Análise Termogravimétrica Diferencial (DTG)	67
Tabela 15	Características texturais da hidrotalcita	67
Tabela 16	Condições e resultados da transesterificação da gordura do murumuru – Matriz de experimentos	69
Tabela 17	Resultados das reações nas condições da reação melhor conversão em triplicata	70
Tabela 18	Efeitos principais e de interações das variáveis estudadas	71
Tabela 19	Resultados da transesterificação da gordura de murumuru com a variação dos parâmetros	74
Tabela 20	Resultados Experimentais do Estudo Cinético	75
Tabela 21	Constante cinética obtida através dos resultados experimentais	78
Tabela 22	Qualidade do biodiesel obtido na melhor condição encontrada	80

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Oil Chemist Society
ATG	Análise termogravimétrica
BET	Total Surface Area
DRX	Difratometria de raio X
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
EN	European Standard
FRX	Fluorescência de raio X
GC	Cromatografia gasosa
GTG	Glicerol Enzimático
HT	Hidrotalcita
JCPDS	Centro Internacional para dados de Difração
LAOS	Laboratório de Operação e Separação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVO	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	ÓLEOS VEGETAIS	19
3.2	MATÉRIAS PRIMAS	22
3.3	MURUMURU (ASTROCARYUM MURUMURU)	22
3.4	BIODIESEL	25
3.4.1	Cadeia Produtiva do Biodiesel	25
3.5	PROCESSO DE GERAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	26
3.5.1	Transesterificação heterogênea com catalisador básico	27
3.6	EFEITOS QUE INFLUENCIAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	29
3.7	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	29
3.8	CARACTERÍSTICAS DO BIODIESEL	30
3.9	ESTUDOS CINÉTICOS DA REAÇÃO HETEROGÊNEA	31
3.10	CATALISADOR HIDROTALCITA	36
3.10.1	Hidróxidos duplos lamelares	36
3.10.1.1	Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares	36
3.10.1.2	Composição química dos HDL's	37
3.10.1.3	Propriedades	39
3.10.1.6	Aplicações	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	MATÉRIA PRIMA	43
4.1.1	Origem	43
4.1.2	Caracterização	43
4.1.2.1	Caracterização física	43
4.1.2.2	Caracterização físico-química	43
4.1.3	Extração da gordura	45
4.1.4	Caracterização da gordura de murumuru	45
4.1.4.1	Caracterização físico-química da gordura de murumuru..	46
4.2	CATALISADOR.	47
4.2.1	Preparação da hidrotalcita	47
4.2.2	Caracterização do catalisador	49
4.2.2.1	Composição química	49
4.2.2.2	Análise textural	49
4.2.2.3	Análise termogravimétrica	50
4.2.2.4	Difratometria de raios x	50
4.2.2.5	Microscopia eletrônica de varredura	51
4.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	51

4.4	EXPERIMENTOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO	53
4.4.1	Determinação da conversão	53
4.4.2	Determinação da cinética	54
4.5	MONITORAMENTO DA REAÇÃO	55
4.5.1	Cromatografia gasosa	55
4.5.2	Glicerol enzimático	55
4.6	RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR	56
4.6.1	Estudo da lixiviação de água do catalisador	57
4.7	ANÁLISE DA QUALIDADE DO BODIESEL	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1	CARACTERÍSTICAS DO MURUMURU	61
5.1.1	Características físicas	61
5.1.2	Características físico-químicas	61
5.2	CARACTERÍSTICA DA GORDURA DE MURUMURU	62
5.3	CARACTERÍSTICAS DO CATALISADOR	63
5.3.1	Composição química	63
5.3.2	Difratometria de raios x	63
5.3.3	Análise termogravimétrica	66
5.3.4	Características texturais	67
5.3.5	Microscopia eletrônica de varredura	67
5.4	RESULTADOS DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO	68
5.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA	70
5.5.1	Superfície de resposta	72
5.6	INVESTIGAÇÃO DE OUTROS PARÂMETROS REACIONAIS	74
5.7	ESTUDO DA CINÉTICA	74
5.7.1	Determinação das Constantes Cinéticas	76
5.8	CARACTERÍSTICAS DO BODIESEL	80
5.9	RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR	81
5.9.1	Estudo da lixiviação	82
6	CONCLUSÃO E SUGESTÃO	83
6.1	CONCLUSÕES	83
6.2	SUGESTÕES	84
	REFERÊNCIAS	85
	ANEXOS	90

1 INTRODUÇÃO

A energia mundial é quase que na sua totalidade suprida por fontes petroquímicas, carvão e gás natural, com exceção da energia hidroelétrica e nuclear (MEHER; SAGAR; NAIK, 2004), porém todas estas fontes possuem um finito de existência, decorrente do aumento do contingente populacional do planeta e, conseqüentemente, aumento do consumo de energia. A dependência e a importância do petróleo no mundo já é fato, e a comprovação pode ser vista com as crises do petróleo em 1973 e 1979, onde todos os países importadores deste bem não renovável foram atingidos, principalmente os países que ainda estavam em desenvolvimento, como foi o caso do Brasil. Após este período o mundo preocupado com a dependência energética do petróleo, começou a valorizar outras fontes energéticas e daí deu-se a inserção do Pro-álcool (1ª fase), programa que impulsionou as empresas a adaptarem seus motores para o uso de combustíveis de origem vegetal, como o álcool, alternativos aos derivados do petróleo (LIMA, 2007). Além deste, outros programas motivados pela alta no preço do petróleo foram lançados pelo Governo Federal como o Pro-diesel, em 1980, que usava inclusive “querosene vegetal”, o Programa de Óleos Vegetais – OVEG em 1983, no qual foi testada a utilização de biodiesel e misturas combustíveis e o PROBIODIESEL em 2003, Programa Nacional de Incentivo ao Biodiesel, pois estes combustíveis poluem menos e têm poder calorífico bastante elevado (GONÇALVES, 2007).

A utilização de energias renováveis em substituição aos combustíveis fósseis é uma alternativa inteligente, viável e vantajosa, pois, além de serem praticamente inesgotáveis, elas podem apresentar impactos ambientais muito baixos, ao contrário do uso de combustíveis fósseis, que vem mudando substancialmente a composição da atmosfera e o balanço térmico do planeta, ocasionando uma série de problemas ambientais, como efeito estufa, chuva ácida e outros. Logo, é de total emergência a necessidade em buscar alternativas limpas ou ambientalmente corretas para diminuir a emissão de gases poluentes, como por exemplo, o biodiesel. (ROSSI; COSTA NETO, 1998)

Porém sabe-se que um dos maiores problemas encontrados na produção de biodiesel pelo método convencional (transesterificação básica homogênea) está na aquisição das matérias-primas, que devem ser de baixa acidez e baixo teor de umidade (característica de óleos refinados de plantas oleaginosas), o que restringe o método a uma pequena gama de matérias-primas sendo estas na sua maioria de custo elevado. A reação de transesterificação é basicamente estabelecida pela interação entre óleos e gorduras vegetais e animais, metanol ou

etanol, e catalisadores alcalinos (NaOH ou KOH), até a conversão quase completa em ésteres e o subproduto, o glicerol. Este processo apesar de alcançar conversões elevadas (em torno de 100%), apresenta também alguns inconvenientes, tais como, pequena corrosão dos reatores, uma lenta e incompleta separação dos ésteres da fase que contém o glicerol, além da inconveniente reação de saponificação, favorecida principalmente quando existem ácidos graxos livres que são desprotonados em meio alcalino (SILVA *et al*, 2005).

A transesterificação por catálise homogênea, embora seja a rota tecnológica predominante no meio industrial para a produção do biodiesel, necessita da remoção dos catalisadores no fim do processo, gerando um aumento de custo, com isso o processo de produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos, sendo eles ácidos ou básicos, começou a ser investigado pelo fato de não necessitar de uma etapa de neutralização para remoção dos catalisadores, além da possibilidade de reutilização do catalisador no processo (XIE; HUANG, 2006). Foi realizado um experimento, onde se descreve um processo contínuo de transesterificação por catálise heterogênea utilizando óxidos mistos de zinco e alumínio (hidrotalcita) como catalisadores, as condições das variáveis temperaturas e pressão são mais altas do que na catálise homogênea, e usou-se um excesso de álcool (metanol). Este excesso é removido por vaporização. A conversão desejada é obtida com dois estágios sucessivos de reação e separação do glicerol (BOURNAY *et al*, 2005).

O mineral hidrotalcita foi descoberto na Suécia, por volta de 1842, e é um hidroxihidrocarbonato de magnésio e alumínio. A hidrotalcita pertence à classe de argilas aniônicas que ocorrem naturalmente com fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ e pode ser nome de referência para outros compostos isomorfos e polítipos (CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991).

O termo "Hidróxido Duplo Lamelar" (HDL) tem sido utilizado nos últimos anos e se refere às características estruturais, destacando a presença de dois cátions metálicos na lamela destes compostos. Encontra-se na literatura outro termo bastante utilizado para designar estes materiais: "compostos do tipo hidrotalcita". Os HDLs, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser sintetizados no laboratório a um custo relativamente baixo (CREPALDI; VALIM, 1998)

No campo da catálise existe mais um fator a ser acrescentado: as argilas aniônicas, especialmente quando calcinadas a uma temperatura adequada, apresentam uma superfície com sítios básicos de força moderada. Esta propriedade possibilita que reações, que são normalmente catalisadas por base em meio homogêneo, se tornem muito mais específicas quando catalisadas por HDLs em meio heterogêneo (CREPALDI; VALIM, 2000).

Neste trabalho foi investigada a viabilidade técnica da oleaginosa Murumuru (*Astrocaryum Murumuru*) para produção de biodiesel, através da catálise heterogênea básica, utilizando metanol e hidrotalcita como catalisador.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a viabilidade técnica da oleaginosa Murumuru (*Astrocaryum Murumuru*) como matéria prima para a produção de biodiesel através da avaliação do uso de catálise heterogênea básica na transesterificação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Determinar as características das amêndoas e da gordura do Murumuru;
- II. Produzir e caracterizar o catalisador hidrotalcita com relação definida de Al/(Al+Mg) a ser usado nos experimentos de transesterificação;
- III. Avaliar o efeito das variáveis do planejamento experimental (relação molar dos reagentes, temperatura e concentração de catalisador) sobre a conversão;
- IV. Determinar a cinética da reação de melhor conversão via catálise heterogênea básica.

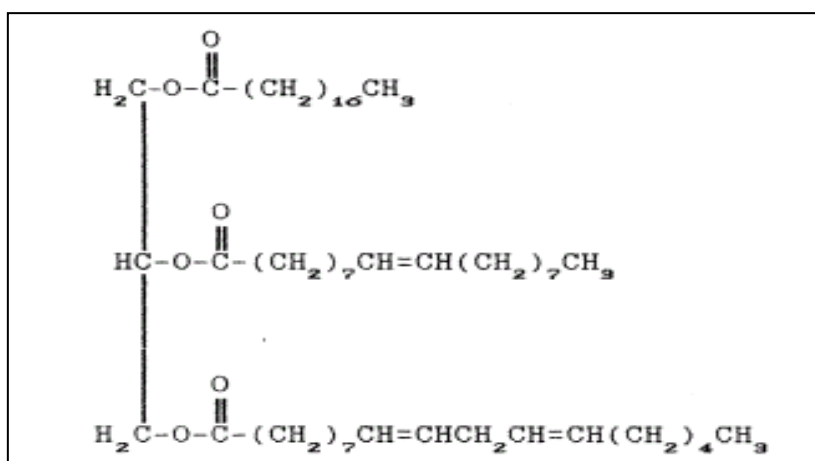
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos (MORETTO; FETT, 1998).

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos também chamados de triacilglicerol, podem ser transformados em biodiesel. Dessa forma, poderiam constituir matéria-prima para a produção de biodiesel os óleos das seguintes espécies vegetais: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas. Os chamados óleos essenciais constituem outra família de óleos vegetais, não podendo ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel. Tais óleos são voláteis, sendo constituídos de misturas de terpenos, terpanos, fenóis e outras substâncias aromáticas (PARENTE 2003).

O constituinte básico dos óleos vegetais é o triacilglicerol, cerca de 90 a 98%. A Estrutura 1 mostra a composição típica da molécula de triacilglicerol.



Estrutura 1: Composição típica de um triacilglicerol (SRIVASTAVA,2000)

Além dos triacilglicerol, o óleo vegetal possui pequenas quantidades de monoacilglicerol e diacilglicerol. O termo mono ou di, anterior ao vocábulo glicerol, refere-se ao número de ácidos graxos presentes na molécula (LIMA, SOARES; RIBEIRO, 2004). Os triacilglicerol são formados por três moléculas de ácido graxo e uma de glicerol. Os ácidos graxos variam em seu comprimento da cadeia carbônica e no número de ligações duplas. Os ácidos graxos que são encontrados geralmente nos óleos vegetais são esteárico, palmítico, oléico, linoléico e linolênico (SOLOMONS; FRYHLE, 2001).

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras vegetais possuem de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia e podem ser saturados ou insaturados (Tabela 1). O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros cis, especialmente nos óleos e gorduras naturais (SOLOMONS; FRYHLE, 2001).

Tabela 1: Estruturas químicas dos ácidos graxos mais comuns

Ácidos graxos	Nomenclatura IUPAC	Estrutura	Fórmula
Láurico	Dodecanóico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Esteárico	Octadecanóico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Araquídico	Eicosanóico	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Behênico	Docosanóico	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Ligonocérico	Tetracosanóico	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Oleico	Cis-9-Octadecenóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoleico	Cis-9,cis-12-Octadecadienóico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	Cis-9,cis-12, cis15- Octadecatrienóico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Erúcico	Cis-13-Docosenóico	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂

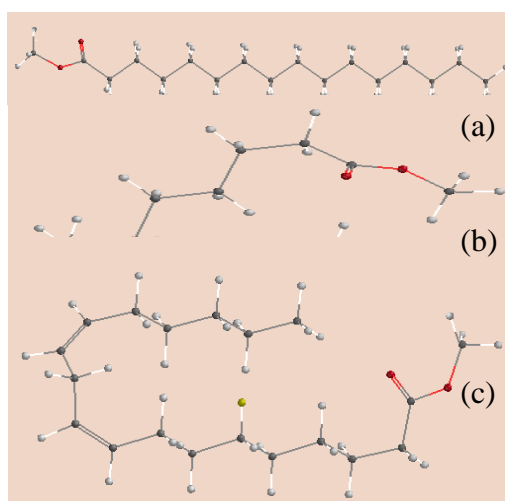
Fonte: SRIVASTAVA, 2000

Além dos glicerídeos presentes no óleo vegetal bruto, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos tais como fitoesteróis, ceras hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos. Dentre esses merecem destaque os tocoferóis e principalmente os fosfatídeos (MORETTO; FETT, 1998).

Os tocoferóis são antioxidantes que conferem ao óleo bruto maior estabilidade a estabilidade 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 a oxidação. 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; FETT, 1998).

Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como a atração de Van der Waals é forte, eles possuem ponto de ebulição relativamente elevado. Os pontos de ebulição e fusão aumentam com o aumento do peso molecular (SOLOMONS; FRYHLE, 2001).

A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curvatura rígida à cadeia de carbono que interfere na estrutura cristalina causando redução na ligação de Van der Waals entre as moléculas, conseqüentemente os ácidos insaturados tem ponto de fusão e ebulição mais baixos (SOLOMONS; FRYHLE, 2001). Na estrutura 2 pode-se visualizar a estrutura molecular dos ésteres derivado de ácidos graxos saturados (Estrutura 2a) e insaturados (Estrutura 2b, 2c).



Estrutura 2: Estruturas do palmitato de metila (a), linolato de metila (b) e linoleato de metila (c) (SRIVASTAVA, 2000)

3.2 MATÉRIAS - PRIMAS

As principais matérias-primas utilizadas no processo de produção de biodiesel são os óleos vegetais, gorduras animais e óleos e gorduras residuais. Os óleos vegetais são constituídos basicamente de triacilglicerol, que são tri ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia média e longa (ácidos graxos) e glicerol. Portanto, podem ser fontes de óleos as sementes de girassol, de colza, canola, maracujá, amêndoa do coco de dendê, do coco de babaçu, coco de praia, baga da mamona, caroço de algodão e de oiticica, entre muitos outros vegetais (MATÉRIA-PRIMA..., 2008)

3.3 MURUMURU (*ASTROCARYUM MURUMURU*)

O murumuru (fotografia 1) cujo nome botânico é *Astrocaryum Murumuru*, Mart., da família *Arecaceae*, está distribuída em todos os estados amazônicos, ao longo dos rios, nas áreas temporariamente inundadas e em formações florestais densas ou semi-abertas, pois trata-se de uma palmeira característica de clima tropical úmido. As comunidades amazônicas conhecem as propriedades fibrosas de suas folhas e estipe, seu palmito e óleo comestíveis (LOPES, 2007).

Apesar do seu potencial econômico, a espécie é pouco explorada comercialmente, provavelmente pela dificuldade em seu manuseio, visto que possui inúmeros espinhos. Atualmente existem no mercado produtos que utilizam como matéria-prima óleos extraídos de seus frutos (SILVA, 2003)



Fotografia 1: Amêndoa de Murumuru
(SITE PALMOLIVE BRASIL, 2009)

Na literatura são relatados quatro tipos de palmeiras de murumuru, como: o Muurmurú-y, que tem palmeira de porte esplendoroso e encontrada em terrenos elevados de florestas virgens; o Murumuru da terra firme, palmeira de porte pouco elevado, que cresce em terrenos de terra firme, de tronco fino, muito duro e resistente, armado de espinhos de 2 a 4 cm; o Murumuru-iry típico da mata do Baixo Amazonas; O Murumuru comum é o tipo mais importante, pois é uma palmeira de altura mediana, tronco pouco desenvolvido, folhas compridas e direitas, frutos que formam cachos pouco volumosos. Estes frutos são constituídos de uma polpa de cor amarela de nenhum valor comercial, apenas comida por diversos animais (PESCE, 1941).

Estas palmeiras crescem de preferência em terrenos de várzea, alagados pelas marés, especialmente nas ilhas e terrenos baixos a beira dos rios, em todo o estuário do Amazonas e afluentes, até a fronteira com a Bolívia e o Peru. O tronco, as folhas e o cacho são recobertos de espinhos de cor preta, duros, resistentes e no tronco chegam a ter um comprimento de mais de 20 cm, o que torna penosa a colheita desta semente. Quando o fruto está maduro, o cacho cai inteiro ao chão, e é então procurado pelos animais roedores e pelos porcos como alimento. Os caroços, livres do pericarpo, têm uma umidade média de 25%, e quando secos, um peso que varia de 5 até 30 g. A colheita começa em janeiro e prolonga-se até junho, quase em todos os municípios do Amazonas e Pará (PESCE, 1941).

O caroço deste fruto é constituído de uma casca lenhosa, cinzenta, dura, pouco espessa, ainda recoberta de filamentos do endocarpo, acabando em ponta aguda. Este caroço contém uma amêndoa de forma um pouco cônica, constituída de uma massa branca, dura, porém, não tanto como a do tucumã. A amêndoa, na superfície externa, assume cor cinzenta. Quando o caroço ainda está fresco, não é possível separar a amêndoa da casca, pois está fortemente aderida à mesma. Porém quando a amêndoa perde água a separação da amêndoa da casca é facilitada (LOPES, 2007).

De cada 100 quilos de caroços secos tira-se um rendimento de 27 a 29 quilos de amêndoas, que tem ainda uma umidade de 12 a 15% sendo reduzida até 5 – 6% nos armazéns onde é necessário tomar certos cuidados para que a umidade que se evapora não se condense e forme uma espécie de mofo na superfície do produto. Essa amêndoa contém de 40 a 42% de gordura (PESCE, 1941).

As amêndoas podem ser trabalhadas, para produção de gordura, seja com prensas hidráulicas, seja com aparelhos a solventes; o primeiro sistema requer prensas e moinhos com alta eficiência para resultar em bons rendimentos; o segundo necessita de mais uma etapa de separação do solvente da gordura o que pode comprometer a qualidade do produto. A gordura

extraída é de cor amarelo claro, com muito pouco cheiro e nenhum gosto especial. Na temperatura média da Europa é sólida, dura, quebradiça, porém no Estado do Pará se conserva com uma consistência pouco superior à da vaselina. Por causa da mínima acidez das amêndoas necessitam de menores despesas de refino e o farelo produzido tem pouca consistência sendo seu valor alimentício para o gado semelhante ao do palmiste ou do tucumã. Na Tabela 2 estão listadas as características da gordura de murumuru (LOPES, 2007).

Tabela 2: Características da gordura extraída das amêndoas de murumuru

Ponto de fusão inicial	32°C
Ponto de fusão completa	33°C
Ponto de solidificação	32°C
Densidade a 15°C	0,9325
Acidez do óleo	3,97 %
Índice de saponificação	241,6
Índice de iodo	11
Ácidos graxos livres (oléicos)	0,36 %
Índice de Acidez	1,016

Fonte: LOPES, 2007

Castro et al (2006) em pesquisas de campo, realizadas em uma pequena usina de produção de óleos vegetais na comunidade do Roque, no município de Carauari, no estado do Amapá, investigaram as melhores condições operacionais do processo de produção do óleo de murumuru, através de extração por prensagem mecânica, e obtiveram óleo de murumuru de boa qualidade com acidez em torno de 1% e melhores rendimentos (aumento de 20% no final do processo). As outras características físico-químicas da gordura de murumuru são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Características da gordura de murumuru

Índice de saponificação	233,67 ± 1,26
Índice de iodo	18,00 ± 0,61 g I ₂ /100g
Massa específica a 40°C	0,88 g/cm ³
Composição dos ésteres metílicos (%)	C ₆₋₀ = 1,2
	C ₈₋₀ = 1,3
	C ₁₂₋₀ = 47,8
	C ₁₄₋₀ = 29,0
	C ₁₆₋₀ = 8,9
	C ₁₈₋₀ = 3,1
	C ₁₈₋₃ = 6,3

Fonte: CASTRO, 2006

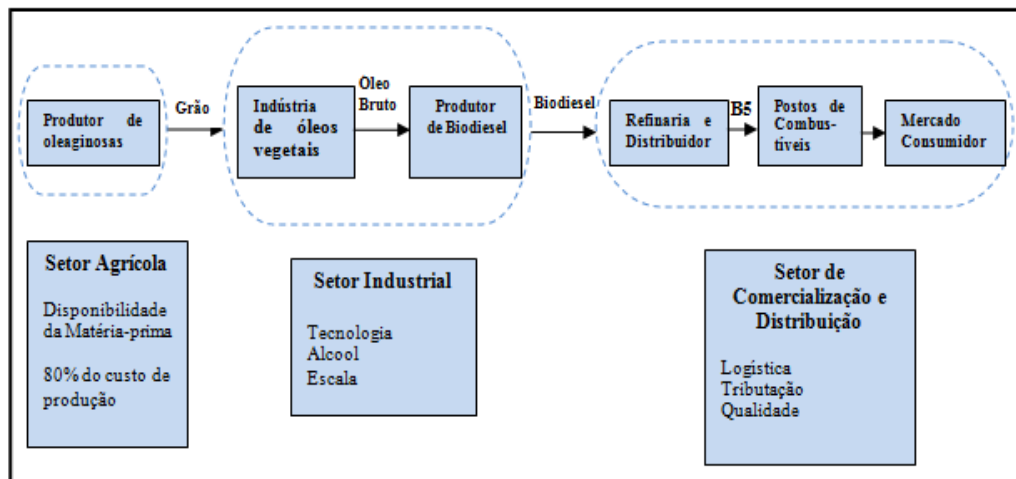
3.4 BIODIESEL

Segundo a legislação brasileira, Biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

A partir da lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, foi determinada a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5% (cinco por cento), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional.

3.4.1 Cadeia produtiva do Biodiesel

A Cadeia produtiva do biodiesel a partir de óleos vegetais é constituída por etapas do processo de transformação dos insumos em produtos intermediários e destes nos produtos finais. Estas etapas envolvem: a produção agrícola das oleaginosas, a produção agroindustrial do óleo e a produção industrial do biodiesel e da glicerina, que podem ser agrupadas em três esferas, as quais são apresentadas no Fluxograma 1.



Fluxograma 1: Cadeia produtiva do biodiesel (SILVA, 2008)

3.5 PROCESSOS DE GERAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Para obtenção de biodiesel os óleos vegetais e gorduras são transformados em biocombustíveis através de processos conhecidos como microemulsões, craqueamento térmico, esterificação e transesterificação (LIMA, 2007).

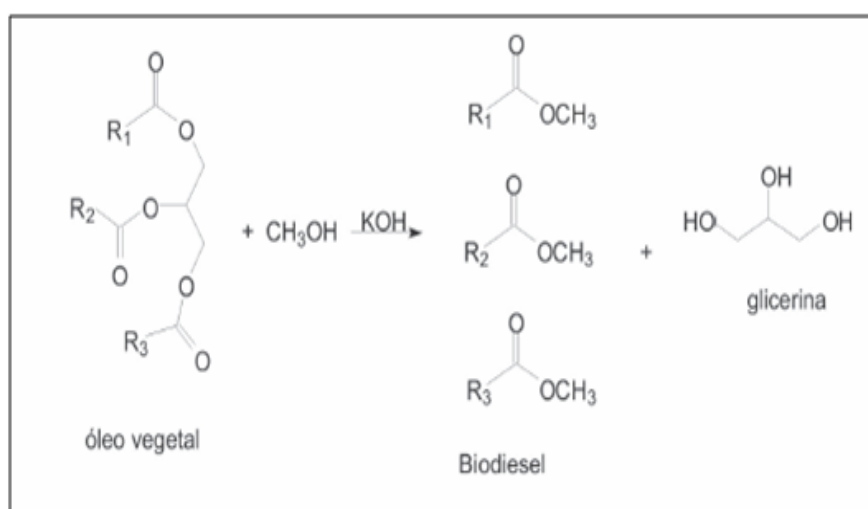
As microemulsões podem ser preparadas a partir de óleos vegetais, ésteres e co-solventes (agentes dispersantes) ou óleos vegetais, álcool e surfactantes, misturados ou não com o diesel fóssil, este processo tem como objetivo diminuir a viscosidade do óleo. (PINTO *et al*, 2005).

O craqueamento térmico é a conversão de uma substância em outra por meio do uso de calor, isto é, pelo aquecimento da substância, seja a pressão atmosférica ou na ausência de ar ou oxigênio, a temperaturas superiores a 450°C (MA; HANNA, 1999).

O processo de Esterificação difere da transesterificação por partir de ácidos graxos livres, ao invés de triacilglicerol, além de produzir água como subproduto, ao invés do glicerol, e mostra-se promissora pela possibilidade de uso de resíduos graxos. A esterificação pode ser utilizada para aumentar o rendimento de ésteres, quando o óleo vegetal ou a gordura utilizada apresentam acidez elevada. Esse processo pode estar relacionado, por exemplo, a uma etapa de pré-neutralização para a remoção de resíduos de ácidos graxos livres e impurezas como fosfolipídios e polipeptídios dos óleos e gorduras (MONTEIRO *et al*, 2005).

Transesterificação é uma reação entre óleo e álcool, dando origem a uma mistura de ésteres e glicerol (Estrutura 3). É geralmente usado um catalisador para melhorar a taxa da

reação e, portanto, o rendimento. Devido à reação ser reversível, um excesso de álcool é usado a fim de deslocar o equilíbrio para os produtos. Entre os álcoois 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). Na prática, a razão entre álcool e triglicerídeo necessita ser mais elevada que a estequiométrica a fim de deslocar o equilíbrio a um rendimento máximo do éster (MA; HANNA, 1999).



Estrutura 3: Mecanismo geral do processo de transesterificação de triacilglicerídeos (LIMA, 2007)

A aplicação dos processos de transesterificação não está restrita somente a processos laboratoriais, mas ocorre também em processos industriais. No processo industrial é geralmente empregada a catálise básica homogênea, pois essa reação apresenta conversões elevadas em tempos reduzidos. As bases mais utilizadas como catalisadores são os hidróxidos de sódio ou potássio (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

3.5.1 Transesterificação heterogênea com catalisador básico

A catálise heterogênea tem despertado grande interesse nos setores produtivo e acadêmico-científico. Diversos exemplos de reações de esterificação e transesterificação

envolvendo o uso de catalisadores poliméricos têm sido descritos na literatura. Em geral, são utilizados polímeros reticulados, funcionalizados principalmente aqueles contendo grupos sulfônicos (SOLDI, 2006).

Estes catalisadores apresentam uma série de vantagens bem conhecidas, em relação aos catalisadores homogêneos, como a facilidade de isolamento do produto de reação, a possibilidade de obtenção de produtos com alto grau de pureza e de regeneração, além de não serem corrosivas e se conduzidos em leito fixo podem dispensar a etapa de lavagem do produto, o que representa menor geração de resíduos. Porém, o processo de difusão de reagentes e produtos no interior das resinas é fundamental para a eficiência da catálise (COUTINHO; REZENDE, 2001).

O processo de produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos, sendo eles ácidos ou básicos, começou a ser investigado pelo fato de não necessitar de uma etapa de neutralização para remoção dos catalisadores, além da possibilidade de reutilização do catalisador no processo (XIE; HUANG, 2006).

Bournay *et al* (2005) descreveram um processo contínuo de transesterificação por catálise heterogênea utilizando óxidos mistos de zinco e alumínio, onde a reação ocorre a temperaturas e pressões mais altas do que na catálise homogênea, além do excesso de metanol. Este excesso é removido por vaporização. A conversão desejada é obtida com dois estágios sucessivos de reação e separação do glicerol.

Diversos estudos relacionados a transesterificação de triacilglicerol citam a utilização de zeólitas como catalisadores heterogêneos. Bayense, Hinnekens e Martens (1996) estudaram a transesterificação metílica de óleo de soja utilizando como catalisadores as zeólitas ETS-4 e ETS-10 (titanosilicatos). Foram verificadas conversões de 85,7% para a zeólita ETS-4 e de 52,6% para ETS-10, a 220°C e 90 minutos de reação.

3.6 FATORES QUE INFLUENCIAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Vários fatores são levados em questão para a otimização do processo de transesterificação, como:

- Presença de ácidos graxos livres (acidez da matéria prima)
- Tipo de catalisador
- Razão molar (álcool/ óleo)
- Temperatura
- Tempo
- Agitação

É importante referir que, apenas os álcoois simples tais como metanol, etanol, propanol, butanol, e álcool amílico, podem ser utilizados na transesterificação (FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986). Dentre esses, o metanol e o etanol são os mais utilizados, assim a utilização do metanol na transesterificação é geralmente preferida por razões econômicas e por razões relacionadas com o processo de produção.

3.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento fatorial de experimentos é uma ferramenta que permite variar todas as variáveis de interesse possibilitando desta forma avaliar suas influências num determinado processo. Para realizar um planejamento fatorial o pesquisador deve determinar quais serão as variáveis e os seus níveis. Essa escolha deve ser feita através de um conhecimento prévio do processo. Os níveis são identificados como (-1) para o nível baixo, (0) para o intermediário (ponto central) e (+1) para o nível alto (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003).

Existem diferentes tipos de planejamentos como: fatorial fracionado, fatorial completo, estrela, repetição no ponto central e central composto (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005 *apud* COSTA, 2008). Para a escolha do planejamento deve-se buscar a combinação do menor número de ensaios com o maior número de informações extraídas (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003).

Com isto, é possível medir o grau de dependência entre as variáveis, desenvolver e discriminar modelos e quantificar a dependência fundamental da forma mais precisa possível.

De um modo geral (Equação 1), o planejamento fatorial pode ser representado por a^N , onde “N” é o número de fatores e “a” é o número de níveis escolhidos. O usual é realizar um planejamento fatorial com dois níveis, do tipo 2^N . Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos, entretanto é possível observar tendências importantes para posteriores investigações, onde 2^N significa o número de pontos fatoriais, NR o número de pontos axiais (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

$$NE = 2^N + NR \quad (1)$$

3.8 CARACTERÍSTICAS DO BIODIESEL

As características físicas e químicas do biodiesel são praticamente independentes de sua origem, isto é, tais características não dependem da natureza da matéria-prima e do agente de transesterificação, se etanol ou metanol. No entanto a estabilidade à oxidação e o ponto de congelamento e névoa do biodiesel podem ser afetados de acordo com a composição de ácidos graxos da matéria-prima (BIODIESEL..., 2008).

Antes de ser usado comercialmente, o biodiesel é analisado para assegurar o cumprimento às especificações ASTM. Os aspectos mais importantes da produção do biodiesel objetivando uma operação eficiente em motores a diesel são: reação completa; remoção da glicerina; remoção do catalisador; remoção do álcool; ausência de ácidos graxos livres (BIODIESEL..., 2008)

No Brasil o biodiesel produzido tem que atender as especificações da ANP (Agencia Nacional do Petróleo), na Europa a normalização dos padrões para o biodiesel é estabelecida pelas Normas DIN 14214, nos Estados Unidos a normalização emana das Normas ASTM D-6751, as normas européias e americanas determinam valores para as propriedades e características do biodiesel e os respectivos métodos para as determinações. Tais características e propriedades são determinantes dos padrões de identidade e qualidade do biodiesel (NORMALIZAÇÃO..., 2008).

O quadro 1 mostra os métodos de análise para o biodiesel e o que cada um dos parâmetros de qualidade expressa, assim como seus efeitos no motor, no meio ambiente e na segurança.

PARÂMETRO	O QUE EXPRESSA	EFEITO	MÉTODO
Viscosidade cinemática	Resistência ao fluxo sobre gravidade	Funcionamento adequado dos injetores	EN ISO 3104
Água e Sedimentos	medida da "limpeza"	Excesso de água, crescimento microbiano	EN ISO 12937
Ponto de fulgor	Temperatura de inflamação da amostra	Segurança de manuseio, indicação de excesso de álcool	EN ISO 3679
Resíduo de carbono	Resíduo de carbono no motor	Entupimento dos injetores por resíduos sólidos	EN ISO 10370
Cinzas	Teor de resíduo mineral	Danos ao motor	ISO 3987
Enxofre Total	Contaminação por material protéico/ resíduo de catalisador ou material de neutralização do combustível	Emissões de SO ₂	EN ISO 14596
Sódio+cálcio, potássio+magnésio.	Resíduo de catalisador ou material, refino	Danos ao motor, entupimento de injetores	EN 14108, EN 14109, EN ISO 14538
Acidez	Medida da presença de ácidos graxos	Corrosão	EN ISO 14 104
Glicerina Livre	Separação incompleta da glicerina após a transesterificação	Depósito de carbono no motor	EN ISO 14105, EN ISO 14106(8) (9)
Glicerina Total	Soma da glicerina livre com a glicerina ligada a reação incompleta	Depósito de carbono no motor	EN ISO 14105
Mono, di e triglicerídeos	Transesterificação incompleta	Depósito de carbono no motor, formação	EN 14105
Estabilidade a oxidação	degradação ao longo do tempo	De sabão aumento da acidez, corrosão e resíduos	EN 14112

Quadro 1: Controle de qualidade do biodiesel (Silva ,2008)

3.9 ESTUDOS CINÉTICOS DA REAÇÃO HETEROGÊNEA

A cinética das catálises heterogênea é diferente da homogênea, pois na catálise heterogênea, além da reação química, estão envolvidas outras sete etapas:

- a) difusão dos reagentes do seio do fluido até a superfície do catalisador (externa);
- b) difusão dos reagentes da superfície externa para o interior dos poros: Nesta etapa, ocorre a aproximação dos reagentes em relação aos sítios ativos do catalisador, onde ocorrerá a adsorção química;
- c) adsorção química ou física: A adsorção pode ser química ou física, de acordo com a natureza das ligações estabelecidas entre o adsorvente e o adsorbato. Se as ligações são fracas, sem modificações na natureza química da espécie adsorvida, então ocorre uma fisissorção; se são ligações químicas, então o fenômeno é uma quimissorção. De qualquer forma, uma ou mais substâncias reagentes ficam presas à superfície do catalisador, nos sítios ativos do catalisador;
- d) reação: Na maioria dos casos de cinética heterogênea, esta etapa é a controladora da cinética química (etapa lenta);
- e) desorção: Processo inverso ao de adsorção. Os produtos formados durante a reação são difundidos dos sítios ativos do catalisador;

- f) difusão dos produtos do interior dos poros para a superfície externa;
- g) difusão dos produtos da superfície externa para o seio do fluido.

Enquanto as etapas a), b), f) e g) são de natureza física, as etapas d) e e) são de natureza química e dependem fundamentalmente da natureza do sólido utilizado como catalisador.

A expressão da taxa global de reação das reações heterogêneas inclui termos que levam em conta a transferência de massa entre as fases, além do termo correspondente à cinética química em si. A formulação da equação levará, além da reação, aos fenômenos de adsorção e dessorção, o que é frequentemente feito na catálise heterogênea com o conjunto de formulações do modelo geral de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW).

Este modelo assume que:

- Para o equilíbrio, o número de sítios adsorvidos é fixo.
- Apenas uma entidade adsorvida pode ser ligada em cada sítio ativo superficial.
- A adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros ativos e é independente da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança. (Equivale a considerar o mesmo calor de adsorção para todos os centros ativos da superfície, independente da abertura superficial).
- Não há interação entre as moléculas adjacentes adsorvidas; as reações que ocorrem nos sítios ativos são reversíveis.

Existem vários estudos realizados sobre a cinética da transesterificação catalisada por catalisadores homogêneos básicos. Entretanto existe muito pouca informação relacionada à cinética da transesterificação básica heterogênea.

Três mecanismos têm sido propostos, estes são obtidos do conjunto de formulações do modelo geral de LHHW, que tentam descrever o conjunto de transformações químicas e físicas que ocorrem na catálise heterogênea. Os mecanismos são: Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW) e Mecanismo Eley-Rideal

O Mecanismo de Eley-Rideal consta de 3 etapas, e sugere que não ocorre adsorção dos dois reagentes, só de um (álcool), ocorrendo a reação na fase líquida.

Baseados no modelo geral LHHW, obtiveram expressões matemáticas para as equações de taxa de reação para catálise heterogênea (equação 2), com a combinação de três termos: termo cinético, termo potência e termo de adsorção:

$$(-r_A) = \frac{[(\text{fator cinético})(\text{fator motriz})]}{[(\text{termo de adsorção})^n]} \quad (2)$$

sendo n: expoente de adsorção.

Nos quadros a seguir, se definem cada fator da equação anterior, o que depende da etapa controladora, se ocorre dissociação ou não do reagente limitante, e a quantidade de reagentes e produtos envolvidos na reação. Estas expressões matemáticas podem se usadas para os dois mecanismos anteriores (TAPANES, 2008).

Etapa Controladora	A ↔ R	A ↔ R + S	A + B ↔ R	A + B ↔ R + S
Adsorção de A	$P_A - (P_R/K)$	$P_A - (P_R P_S/K)$	$P_A - (P_R/K P_B)$	$P_A - (P_R P_S/K P_B)$
Adsorção de B	0	0	$P_B - (P_R/K P_A)$	$P_B - (P_R P_S/K P_A)$
Dessorção de R	$P_A - (P_R/K)$	$P_A/P_S - (P_R/K)$	$P_A P_B - (P_R/K)$	$P_A P_B/P_S - (P_R/K)$
Reação Química	$P_A - (P_R/K)$	$P_A - (P_R P_S/K)$	$P_A P_B - (P_R/K)$	$P_A P_B - (P_R P_S/K)$
Reação homogênea	$P_A - (P_R/K)$	$P_A - (P_R P_S/K)$	$P_A P_B - (P_R/K)$	$P_A P_B - (P_R P_S/K)$

Quadro 2: Força Motriz

Etapa Controladora	$A \leftrightarrow R$	$A \leftrightarrow R + S$	$A + B \leftrightarrow R$	$A + B \leftrightarrow R + S$
Adsorção de A $K_A P_A$ é substituído por	$K_A P_R / K$	$K_A P_R P_S / K$	$K_A P_R / K P_B$	$K_A P_R P_S / K P_B$
Adsorção de B $K_B P_B$ é substituído por	0	0	$K_B P_R / K P_A$	$K_B P_R P_S / K P_A$
Dessorção de R $K_R P_R$ é substituído por	$K K_R P_A$	$K K_R P_A / P_S$	$K K_R P_A P_B$	$K K_R P_A P_B / O_S$
Adsorção de A com dissociação de A $K_A P_A$ é substituído por	$(K_A P_R / K)^{1/2}$	$(K_A P_R P_S / K)^{1/2}$	$(K_A P_R / K P_B)^{1/2}$	$(K_A P_R P_S / K P_B)^{1/2}$
Quando A não é adsorvido $K_A P_A$ é substituído por (similar para B, R ou S)	0	0	0	0

Quadro 3: Determinação do Termo de adsorção geral: $(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S + K_T P_T)^n$; T - Intermediário formado

Etapa controladora	f_c
Adsorção de A	k_A
Adsorção de B	k_B
Dessorção de R	$k_R K$
Adsorção de A com dissociação de A	k_A
Reação homogênea	K

Quadro 4: Fator Cinético (f_c)

Quando a etapa controladora é a reação química				
	$A \leftrightarrow R$	$A \leftrightarrow R + S$	$A + B \leftrightarrow R$	$A + B \leftrightarrow R + S$
Sem dissociação	kK_A	kK_A	$kK_A K_B$	$kK_A K_B$
Com dissociação de A	kK_A	kK_A	$kK_A K_B$	$kK_A K_B$
Sem adsorção de B	kK_A	kK_A	kK_A	kK_A
Sem adsorção de B e dissociação de A	kK_A	kK_A	kK_A	kK_A

Quadro 5: Reação Química

Etapa Controladora	$A \leftrightarrow R$	$A \leftrightarrow R + S$	$A + B \leftrightarrow R$	$A + B \leftrightarrow R + S$
Adsorção da A sem dissociação	1	1	1	1
Dessorção de R	1	1	1	1
Adsorção de A, com dissociação	2	2	2	2
Reação química sem dissociação de A	2	2	2	2
Reação química com dissociação de A	2	2	3	3
Reação química sem dissociação de A (Sem adsorção de B)	-	-	1	2
Reação química com dissociação de A (sem adsorção de B)	-	-	2	2

Quadro 6: Expoente de adsorção (n)

Sendo $:-r_A$): Taxa de reação, $\text{mol gcat}^{-1} \text{min}^{-1}$

$P_{A, B, R, S}$: Pressão parcial de cada componente (A, B, R e S), atm

k : Coeficiente cinético, $\text{mol gcat}^{-1} \text{min}^{-1}$

K : Constante de equilíbrio da reação, adimensional

$K_{A, B, R, S}$: Constante de reação de cada componente (A, B, R e S), atm^{-1}

$k_{A, B, R}$: Coeficiente cinético de cada componente (A, B e R), $\text{mol gcat}^{-1} \text{min}^{-1} \text{atm}$

3.10 CATALISADOR HIDROTALCITA

3.10.1 Hidróxidos duplos lamelares (HDL)

Os materiais conhecidos como hidróxidos duplos lamelares (HDL), também denominados como minerais da família das argilas aniônicas, ou materiais do tipo da hidrotalcita foram largamente utilizados nas últimas décadas em diversas áreas de aplicação, devido varias propriedades importantes que eles possuem.

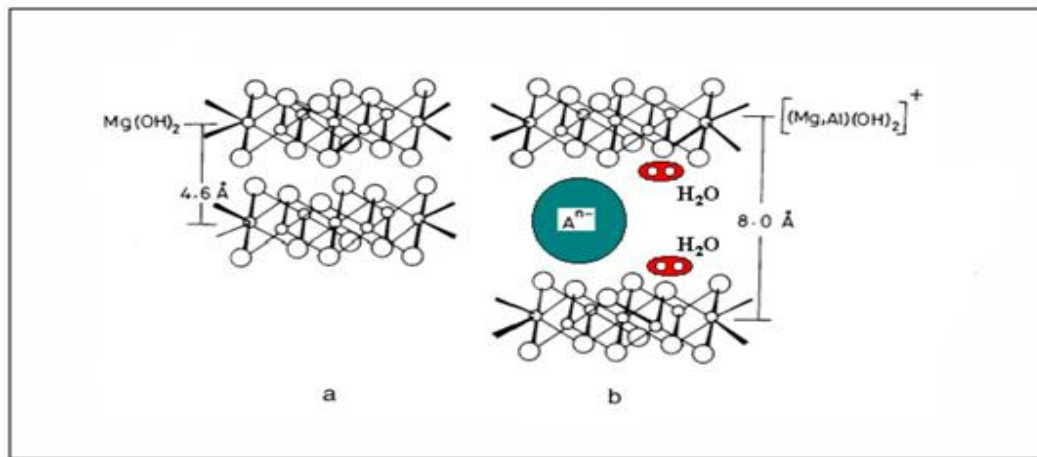
Os Hidróxidos duplos lamelares são materiais com estrutura pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados nos espaços entre as camadas. Esse tipo de material (Hidrotalcita) é o composto natural que possui formula geral $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ou $Mg_{(0,75)}Al_{(0,25)}(OH)_2CO_3 \cdot 0,5H_2O$ onde a fração atômica dos cátions trivalentes M^{3+} corresponde a 0,25 e dos cátions bivalentes M^{2+} a 0,75 (CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991).

Após o conhecimento da estrutura de um HDL, deu-se um avanço no que se refere a síntese destes materiais, que se iniciou com as publicações de Feitknecht em 1942, sobre um método de preparação que consistia na reação de soluções diluídas de sais metálicos com solução alcalina, do que se obteve compostos com estrutura do tipo da hidrotalcita, ou seja, compostos com duas camadas. Desde a descoberta da hidrotalcita até meados da década de 80, pouco se publicou sobre hidrotalcita, porem devido a sua versatilidade em aplicações dos mesmos, o número de trabalhos apresentados na literatura, sobretudo na última década, vem crescendo a cada dia (REIS, 2004).

3.10.1.1 Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares

A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares será mais entendida iniciando-se estrutura da brucita, um mineral de $Mg(OH)_2$, que apresenta cátion magnésio hexacoordenados por anions hidroxilas formando octaedros, que compartilham arestas entre si formando camadas planas e neutras (estrutura 4a), que são mantidas por ligações de hidrogênio entre camadas

adjacentes. Através de uma substituição isomórfica de uma parcela de cátions divalentes, nas lamelas da brucita, por cátions trivalentes obtêm-se lamelas com carga residual positiva. Para manter a eletroneutralidade do sistema é necessária a presença de ânions que, juntamente com moléculas da água, ocupam os espaços interlamelares promovendo o empilhamento das camadas. Esta constituição forma um hidróxido duplo lamelar (estrutura b) (LUCRÉDIO, 2007).



Estrutura 4: Composição da brucita (a) e do composto tipo hidrotalcita (b) (LUCRÉDIO, 2007)

3.10.1.2 Composição Química dos HDLs

Os cátions metálicos formadores da estrutura devem apresentar coordenação e uma faixa de raio iônico normalmente entre 0,50 e 0,74 Å. Em alguns casos, os cátions podem apresentar coordenação tetraédrica, entretanto, a estabilização das camadas é menor. O quadro 7 apresenta combinações de cátions utilizados na obtenção de HDL. É importante que não haja diferença muito grande entre os raios iônicos dos cátions (REIS, 2009).

Tabela 4: Combinações de cátions divalentes e trivalentes em HDL

Cátions	Trivalentes														
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr*
divalentes															
Mg	X	X	X	X	X		X	X		X	X	X	X	X	X
Ni	X	X	X	X	X	X		X		X					
Zn	X		X			X									
Cu	X		X												
Co	X	X	X	X					X	X					
Mn	X		X		X			X							
Fe	X	X													
Ca	X														
Li**	X														
Cd	X														

(*tertrivalente;**monovalente)

Recentemente, Nocchetti e colaboradores relataram a co-interlação de cromóforos em HDL de magnésio e alumínio, pelo método de troca iônica direta e também por reconstrução de um precursor calcinado. No entanto, este e outros exemplos são ainda bastante discutíveis (KOOLI *et al.*, 1993). O mais comum é ter a presença de carbonato, intercalado como impureza, juntamente com outros ânions intercalados. Porém, a presença de carbonato normalmente pode ser evitada fazendo-se a síntese do HDL sob atmosfera livre de CO₂.

Como já mencionado a composição química da HDL apresenta certa quantidade de moléculas de água localizada no domínio interlamelar (hidratando os ânions intercalados), denominadas como água intrínseca, além daquelas adsorvidas na superfície dos cristalinos, denominada de água extrínseca. Desta forma, o estado de hidratação global é o somatório de água de hidratação intrínseca e extrínseca. A quantidade relativa de água no material é diretamente relacionada ao número de ânions, uma vez que moléculas de água intrínseca preenchem os espaços interlamelares não ocupados pelos ânions (REIS, 2004). O grau de hidratação pode ser fortemente reduzido de acordo com o método de síntese utilizado ou por meio de tratamento térmico (CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991). Quantidade total de água nos HDL pode ser determinada através de análise termogravimétrica (CARDOSO, 2002).

3.10.1.3 Propriedades

Os HDL apresentam propriedades importantes como estabilidade térmica, capacidade de troca iônica, porosidade e área superficial elevada propriedades eletroquímicas, que dependem da composição e do método de preparação utilizados.

Estabilidade térmica

A estabilidade térmica é uma propriedade bastante explorada em HDL. Esta pode ser avaliada através de análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) (CARDOSO, 2002). Normalmente, a decomposição de um HDL ocorre em três etapas distintas. A primeira etapa corresponde à eliminação de água, que pode se dividir em duas sub-etapas: uma em temperatura entre 100 °C a 200 °C, com perda da água intrínseca; na segunda etapa normalmente entre 200°C e 500°C, ocorre a decomposição da maior parte dos grupos hidroxilas (desidroxilação) com formação de água; na terceira etapa, entre 500°C e 700°C, são decompostos os grupos hidroxilas residuais colapsando a estrutura lamelar do HDL, geralmente com a formação de óxido ou oxi-hidróxido (NAIME FILHO, 2009). A decomposição de ânions intercalados depende normalmente de sua natureza e deve ser analisada para cada caso. Em muitos casos, a faixa de decomposição do ânion se sobrepõe às faixas de térmica acoplada a espectrometria de massas pode auxiliar na interpretação dos resultados. Em HDL de MgAl-CO₃, a decomposição dos ânions carbonatos ocorre na faixa de 300 a 500°C, ou seja, na segunda etapa de decomposição. Quando ânions orgânicos são intercalados, a decomposição se torna mais complexa (LUCRÉDIO, 2007).

Ânions orgânicos intercalados podem se tornar mais estáveis do que os mesmos na forma livre, uma vez que as lamelas do HDL conferem “proteção” a estes ânions, o que permite suas aplicações em condições de temperatura mais elevadas. Vários exemplos de estabilidade térmica pra ânions intercalados em HDL são encontrados na literatura (REIS, 2009). De uma forma geral, um aumento na cristalinidade do material e uma redução da razão M^{2+}/M^{3+} aumenta a estabilidade térmica do material como um todo.

Porosidade e Área Superficial Elevadas

Propriedades texturais como porosidade e área superficial de HDL são de grande importância, pois estão intimamente ligadas com sua capacidade de adsorção e sua aplicação em catálise. A porosidade já foi estudada por alguns pesquisadores (REIS, 2009), que observaram a existência de poros com diâmetros que variam entre 75 e 300 Å para HDL do sistema MgAl-CO₃, ou seja, o material normalmente se caracteriza como mesoporoso. Recentemente, Prévot e colaboradores utilizando uma nova técnica de síntese, demonstram a possibilidade de síntese de materiais macroporosos, com arranjo, tridimensional, a partir da combinação entre HDL de MgAl-CO₃ e partículas coloidais de poliestireno (PS) (CARDOSO, 2002). Os materiais foram preparados utilizando as esferas de PS como molde e a estrutura bidimensional aberta dos HDL como “parede” (preenchendo os espaços vazios entre as esferas de PS). Após a remoção das esferas de PS do composto formado, obteve-se um HDL com macroporos equivalentes ao diâmetro das esferas que variam numa faixa de tamanhos de 1500 a 8000 Å.

A área superficial dos HDL normalmente varia em uma faixa de 50 a 100 m²/g, sendo que a área interna não fica disponível devido ao preenchimento do domínio interlamelar por ânions e moléculas de água. Dados de área superficial maiores foram reportados na literatura, atingindo o valor de 200 m²/g. No entanto, foram obtidos apenas esporadicamente e são de difícil reprodutibilidade (NAIME FILHO, 2009). Quando ânions orgânicos estão envolvidos na síntese, a área superficial medida pode ser menor que a área superficial real, devido a adsorção destes ânions na superfície do material. Valores mais altos podem ser obtidos quando estes materiais são submetidos a tratamentos térmicos.

O tamanho de partículas é outro parâmetro importante, que pode influenciar na área superficial, mas que tem sido pouco estudado em HDL. Valores do tamanho de partículas podem variar bastante, dependendo de fatores como a composição química e a cristalinidade (REIS, 2009).

3.10.1.4 Aplicações

Em função de suas propriedades os HDL apresentam uma grande variedade de aplicações (REIS, 2009). Dentro estas aplicações destacaram: aplicações como catalisadores ou suporte para catalisadores, adsorventes, aplicações em eletroquímica, e aplicações farmacêuticas.

Catalisadores ou Suporte para Catalisadores

Catalisadores sólidos têm recebidos considerável atenção sob os pontos de vista ambiental e econômico, por causa de fatores como facilidades na preparação, facilidade de separação, reciclabilidade, e baixo custo de produção (REIS, 2009). Levando-se em conta esses aspectos, HDL naturais, calcinados, re-hidratados, funcionalizados e suportando outros catalisadores tem sido utilizado em catálise. Uma característica particular de um HDL é apresentar sítios básicos de Bronsted, sendo por essa razão utilizada em substituição a catalisadores homogêneos em razões orgânicos como: adição, de Michael; condensações de Claisen-Schmidt; condensações aldólicas; entre outras (LUCRÉDIO, 2007). Além disso, um HDL, quando calcinado, pode apresentar tanto sítios ácidos quando básicos, sendo a natureza, a força e a quantidade relativa destes sítios dependentes essencialmente dos cátions e da razão molar entre eles, assim como da temperatura de calcinação.

Em muitos casos, catalisador redox preparado a partir de HDL calcinados contém grande quantidade de metais de transição (66-77%) tem maior estabilidade e maior atividade do que catalisadores preparados por outras técnicas convencionais. O número de processos e sistemas envolvendo catálise redox e HDL é muito grande. Os principais processos e sistemas envolvendo catálise redox e HDL são muito grandes. Os principais processos são: reformas catalíticas, síntese de metanol, síntese de alcoóis de cadeia longa, alquilação e redução do nitrobenzeno, e transesterificação de óleos vegetais (LUCRÉDIO, 2007). Este último exemplo tem sido utilizado com HDL calcinado como catalisador, na produção de biodiesel (SHUMAKER *et al.*, 2008). Os parâmetros mais relevantes que influenciam neste processo são: Temperatura de calcinação, carga do catalisador e tempo de reação.

A possibilidade de produzir catalisadores bifuncionais ácido-básico é a características que enfatiza o interesse por aplicação de HDL em catálise. Um procedimento aplicado para ativação de HDL, especificamente aqueles constituído de magnésio e alumínio ou zinco alumínio, é a re-hidratação. Esta envolve primeiramente um tratamento térmico para a desidratação do HDL, que pode levar ao colapso da estrutura lamelar. O próximo passo é a reconstrução dessa estrutura é re-hidratação em um meio apropriado (por exemplo, solução aquosa). Consequentemente, a re-hidratação produz HDL com sítios básicos de Bronsted (OH^-) também entre camadas (REIS, 2204).

Embora bastante pesquisado, o desempenho catalítico de HDL reconstituído por re-hidratação ainda não é bem entendido. Há pesquisas sobre as relações de estrutura-atividade de HDL de Mg/Al ativados por hidratação e fases líquidas ou gasosa e enfatizaram a natureza ativa de sítios básicos de Brontesd locais, para varias reações de condensação aldólicas (NAIME FILHO, 2009). Um desempenho catalítico superior foi encontrado na condensação aldólica de citral com cetonas e na autoaldolização de acetona, para óxido-misto Mg/Al re-hidratação em fase líquida, comparada aquele re-hidratado em fase gasosa. A diferença em áreas superficiais, número de sítios básicos e a acessibilidade para as duas amostras foram os fatores principais para aumentar a atividade catalítica. O número de grupos OH^- e a natureza destes foram muitos similares nas duas amostras e apenas uma pequena fração dos sítios básicos das amostras re-hidratadas eram ativos para as reações de condensações aldólica (REIS, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA PRIMA

4.1.1 Origem

As sementes de murumuru (*Astrocaryum murumuru*) são oriundas do município de Cametá, caracterizadas no Laboratório de Operações de Separação - LAOS/ITEC/UFPA e a gordura extraída na ENGEFAR S. A., indústria de óleos da região metropolitana de Belém.

4.1.2 Caracterização

4.1.2.1 Caracterização física

A caracterização física das sementes e das amêndoas de murumuru se constituiu na determinação das dimensões físicas e foi realizada no LAOS/ITEC/UFPA pelo método AOCS - Ad 4-52 (AOCS, 1997).

4.1.2.2 Caracterização físico-química

A caracterização físico-química das amêndoas de murumuru moídas foi feita através das análises do Teor de Água, Proteínas Totais, Lipídeos Totais, Cinzas e Fibras, realizadas no LAOS/ITEC/UFPA.

Teor de água

O teor de água das amêndoas de murumuru foi determinado seguindo o método AOAC 930.15 (AOAC, 1997).

Proteínas Totais

O teor de proteínas foi determinado seguindo o método AOAC 942.05 (AOAC, 1997).

Lipídeos

O teor de lipídeos foi determinado seguindo o método AOCS Ba 3-38 (AOCS, 1997).

Cinzas

O teor de cinzas foi determinado seguindo o método AOAC 942.05 (AOAC 1997).

Fibras

A determinação do teor de fibras foi realizada com base nas NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ (ADOLFO LUTZ, 1985). Pesou-se aproximadamente 1,0 g de amostra previamente moída em malha 1 mm e homogeneizada em balança analítica (QUIMIS, Q-500L210C) e transportou-se para dentro do tubo digestor (TECNAL, TE-156 5/50). Adicionou-se aproximadamente 100 mL de detergente ácido e aproximadamente 3 gotas de anti-espumante, deixando-se digerir no digestor (TECNAL TE-146 5/50) por 60 minutos, a partir do início da ebulição. Em seguida filtrou-se quantitativamente sob vácuo, cadinho com placa porosa, previamente tarado. Lavar 3 vez com água destilada quente e em seguida lavar 2 vezes com acetona secando o resíduo com o auxílio de vácuo. Após este procedimento transferir o resíduo para um cadinho, levou-se o cadinho à estufa com circulação forçada de ar (QUIMIS, Q-314 M122) a 105°C até peso constante, esfriou-se em

dessecador até temperatura ambiente e pesou-se em balança analítica. O teor de fibras foi calculado pela Equação 3.

$$\text{Fibras (\%)} = \frac{(A + B)}{m_a} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

A: Peso do conjunto (cadinho + resíduo) seco, g;

B: Peso do cadinho, g;

m_a : Peso da amostra, g.

4.1.3 Extração da Gordura

As amêndoas de murumuru foram previamente aquecidas a 70 °C, depois moídas em um moinho mecânico (ERCITEC, Modelo MTE-30), contendo uma peneira de 1/4 de polegadas e logo em seguida submetidas à extração numa prensa tipo “expeller”.

4.1.4 Caracterização da gordura de Murumuru

A gordura de murumuru obtida na ENGEFAR S. A. foi devidamente caracterizada no LAOS/ITEC/UFPA e no Laboratório de Tecnologias Verdes da UFRJ – GREENTEC, antes de ser usada nos experimentos de transesterificação.

4.1.4.1 Caracterização físico-química da gordura de murumuru

A caracterização físico-química da gordura de murumuru constou das análises do Índice de Acidez, Índice de Saponificação, Índice de Iodo, Teor de Água, Viscosidade e Densidade.

Índice de Acidez

O índice de acidez da gordura da amêndoa de murumuru foi determinado seguindo o método oficial da AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1999), que é aplicável a óleos vegetais e animais (natural ou refinado), gorduras marinhas e vários produtos derivados deles.

Índice de Saponificação

O índice de saponificação foi determinado seguindo o método oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 2001), que é aplicável a todas as gorduras e óleos.

Índice de Iodo

O índice de iodo foi determinado seguindo o método oficial AOCS Cd 1-25 (AOCS, 2001), que é aplicável a todos os óleos e gorduras que não contém duplas ligações conjugadas, e aplicável a todas as gorduras e óleos naturais com amostras tendo o índice de iodo entre 0-15.

Teor de Água

O teor de água da gordura de murumuru foi determinado seguindo o método AOCS Ca 2e-84 (AOCS, 2001) usando um aparelho Karl Fischer.

Viscosidade

A viscosidade da gordura de murumuru foi determinada usando-se um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Tipo nº 520 23), que corresponde às técnicas de medição das Normas ISO 3105, ASTM 446 e ASTM D 2515.

Densidade

A densidade da gordura de murumuru foi medida através de um densímetro digital (KEM KYOTO ELECTRONICS, Modelo DA – 130) à temperatura de 40°C. A densidade foi lida diretamente no aparelho na temperatura do teste.

4.2 CATALISADOR

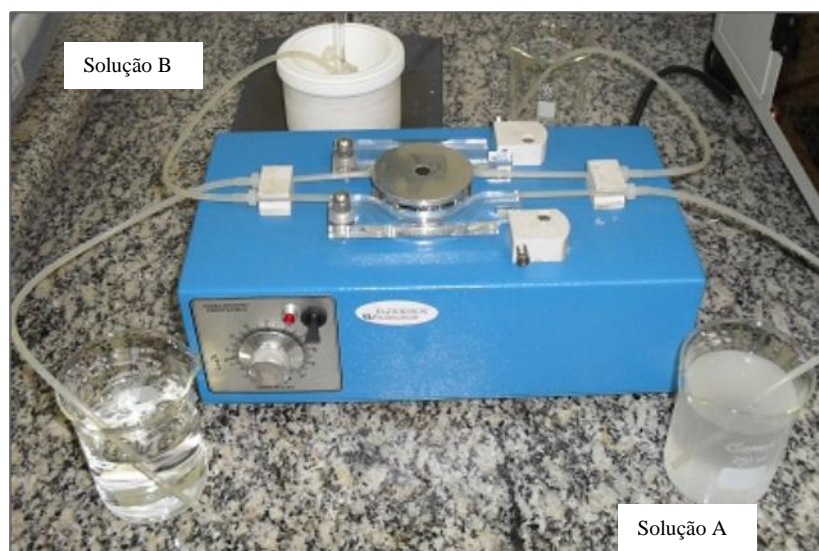
4.2.1 Preparação da hidrotalcita Al-Mg

O catalisador hidrotalcita Al/ (Al+Mg) com razão 0,33, foi sintetizado no Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio LABTECH-UFRJ. A metodologia de preparação por coprecipitação foi baseada em Cavani, Trifiró e Vaccari (1991). Foram preparados 200 ml de uma solução A contendo nitrato de magnésio e alumínio e 200 mL de uma solução B contendo carbonato de sódio e hidróxido de sódio. Os cálculos das quantidades dos reagentes são detalhados no anexo II, o mesmo é feito de acordo com as relações molares entre os íons, mostrados na tabela 5:

Tabela 5: Quantidade de reagentes utilizados para a síntese da hidrotalcita (0,33)

Razão Al/(Al+Mg)	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	NaOH	Na ₂ CO ₃
0,33	51,53g	36,13g	19g	21,18g

A solução A foi adicionada por gotejamento à solução B, contida num reator de Teflon, a uma taxa de 1 ml/ min, através de bomba peristáltica (fotografia 2). A agitação foi mantida por 4 horas, com agitador mecânico, a temperatura ambiente. Em seguida a mistura reacional, com aspecto de gel, foi levada para a etapa de envelhecimento na estufa a 60°C por um período de 18 horas. Após esse período filtrava-se a vácuo e lavava-se esse gel com água deionizada a 80-90°C até pH neutro a fim de remover os resíduos de reagentes e a secagem foi realizada na estufa a 100°C, por aproximadamente 18 horas. Após essa secagem a hidrotalcita era macerada e antes de ser utilizada na reação realizava-se uma calcinação a 400°C em uma mufla durante 12 horas a fim de remover as moléculas de água interlamelar existentes na estrutura da hidrotalcita, que comprometem uma boa conversão de triglicerídeo em biodiesel.

**Fotografia 2:** Esquema de síntese da hidrotalcita por coprecipitação

4.2.2 Caracterização do catalisador

A caracterização do catalisador foi feita através das análises da Composição química, Análise textural, Análise termogravimétrica, Difractometria de raio X e Microscopia eletrônica de varredura, realizadas nos laboratórios de Tecnologias Verdes GREENTEC-UFRJ e Tecnologias do Hidrogênio LABTECH-UFRJ.

4.2.2.1 Composição Química

A composição química dos catalisadores foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X num espectrômetro da marca Bruker AXS modelo S4 Explorer, dotado de tubo gerador de raios X de ródio. A contagem dos pulsos era feita através de um detector proporcional de fluxo.

4.2.2.2. Análise textural

As propriedades texturais dos catalisadores (área específica e volume de poros) foram determinadas por fissorção de N_2 . A análise foi realizada em um equipamento Tristar modelo 2000 da Micromeritics. As amostras, após a pesagem, eram secas a $300^\circ C$ durante 24 horas sob vácuo. Em seguida, as amostras eram novamente pesadas e iniciava a análise, obtendo-se isotermas de adsorção de N_2 a $-196^\circ C$, em diferentes pressões parciais de N_2 . A partir destes resultados, foi possível determinar a área específica pelo método BET e o volume específico dos poros pelo método BJH.

4.2.2.3. Análise Termogravimétrica

As análises de termogravimetria (ATG) dos compostos tipo-hidrotalcita foram conduzidas numa termobalança da marca Perkin Elmer modelo Pyris 1 TGA. As amostras foram submetidas a aquecimento até 600°C a uma taxa de 10°C/ min sob atmosfera de 53 mL/min de N₂ e 8mL/min de O₂. Para isso, o equipamento foi inicialmente calibrado usando um sólido de referência, o oxalato de cálcio, que possui um perfil bem definido. As amostras foram pesadas diretamente no prato termogravimétrico. O objetivo dessa análise foi verificar o comportamento térmico das hidrotalcitas, ou seja, a sua perda de massa com o aumento da temperatura.

4.2.2.4. Difractometria de Raios X

Para a determinação das fases cristalinas presentes nos compostos foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX) em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex, com radiação de CuK α (30kV e 15mA), sendo o intervalo $2^{\circ} \leq 2\Theta \leq 90^{\circ}$ com passo de 0,05° e aquisição de 2 segundos por passo. Os parâmetros de célula (a e c) dos compostos tipo-hidrotalcita foram calculados através do software Unitcell.

A partir dos difratogramas de raios X das amostras foram calculados os tamanhos de cristalito utilizando-se a Equação de Scherrer apresentada na equação 4. A identificação da fase de hidrotalcita presente no material sintetizado foi realizada através da comparação dos resultados obtidos com a ficha JCPDS 14-191.

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (4)$$

Onde:

$\langle L \rangle$: tamanho médio do cristalito

λ : comprimento de onda da fonte de raio X

β : é a largura do pico a meia altura, em radianos

θ : ângulo formado entre o feixe de raio X e a normal ao plano de reflexão

4.2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de avaliar a superfície da hidrotalcita antes e após a calcinação, a amostra foi fixada com uma fita adesiva. Em seguida foram levadas ao MEV para observar as características da superfície quanto à formação de lamelas após a calcinação. A análise foi realizada em um equipamento JEOL JSM 6460LV equipado com EDS THERMO NORAN SYSTEM SIX Modelo 2000.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para uma avaliação dos resultados da transesterificação os experimentos foram realizados dentro de um planejamento fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central (valor médio de cada variável estudada), totalizando 11 experimentos a serem realizados. A utilização de repetições no ponto central teve como objetivo viabilizar o cálculo do erro experimental e, conseqüentemente, a verificação do ajuste do modelo.

As variáveis consideradas foram a razão molar metanol/triacilglicerol, a temperatura do sistema reacional e a concentração de catalisador, nos níveis mostrados na Tabela 6, mantendo-se constante o tempo reacional de 1 hora, com base em trabalhos anteriores (OLIVEIRA, 2009; SILVA, 2008), tendo como resposta a conversão. Na Tabela 7 é demonstrada a matriz de planejamento completo, com as variáveis codificadas.

Tabela 6: Variáveis de entrada e seus respectivos níveis

<i>Variáveis</i>	<i>Níveis</i>		
	-1	0	+1
X ₁	8	10	12
X ₂	200	220	240
X ₃	4	5	6

Onde:

X₁: Razão molar entre metanol/triglicerídeos

X₂: Temperatura em °C

X₃: Percentagem do catalisador em relação à massa da amostra

A faixa de concentração de catalisador e de temperatura foi fundamentada em dados da revisão da literatura; onde afirmam que para obtenção de conversões significativas a concentração deve ser acima de 3% em relação à massa do óleo e temperatura alta para ativação da hidrotalcita como catalisador (OLIVEIRA, 2009; SILVA, 2008).

Convencionalmente, as reações de transesterificação são realizadas aplicando-se altas concentrações de álcool no meio reacional, pois promove o deslocamento do equilíbrio químico para a formação dos ésteres de ácidos graxos (SOLOMONS; FRYHLE, 2001). A concentração de álcool adotada no estudo foi também determinada conforme revisão da literatura (OLIVEIRA, 2009; SILVA, 2008).

Tabela 7: Matriz de planejamento

<i>Corridas</i> (ordem padrão)	(execução)	<i>Variáveis de entrada (codificadas)</i>			<i>Resposta</i> Y
		R	T	C	
01	1	-1	-1	-1	Y ₁
02	4	+1	-1	-1	Y ₂
03	5	-1	+1	-1	Y ₃
04	6	+1	+1	-1	Y ₄
05	2	-1	-1	+1	Y ₅
06	3	+1	-1	+1	Y ₆
07	8	-1	+1	+1	Y ₇
08	7	+1	+1	+1	Y ₈
09	9	0	0	0	Y ₉
10	10	0	0	0	Y ₁₀
11	11	0	0	0	Y ₁₁

4.4 EXPERIMENTOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO

4.4.1 Determinação da conversão

Os experimentos foram realizados em um reator tipo autoclave, em aço inox 316, com volume reacional de 300 mL (PARR, modelo 4836). O reator possui um termopar, para medir a temperatura de trabalho (o mesmo foi projetado para reações até 300°C), e transdutor, para se medir a pressão (é possível trabalhar com até 9.000 psi). Também possui controlador de temperatura WATLOW 989, no qual pode ser ajustado o *set-point* do processo (temperatura reacional), e uma válvula, através da qual são retiradas alíquotas ao longo do tempo para serem feitas análises de conversão, a fim de se determinar a cinética da reação. Ainda apresenta uma manta externa para aquecimento e sistema de agitação. O reator é mostrado na fotografia 3.



Fotografia 3: Reator PARR

Em cada experimento eram adicionados ao reator cerca de 50 g de gordura de murumuru e quantidades equivalentes de metanol e de hidrotalcita e temperatura conforme

planejamento experimental (Tabela 7). A mistura reacional era submetida a agitação durante 1 hora.

Ao término das reações filtrava-se o catalisador e transferia-se o conteúdo do reator para um funil de decantação a fim de separar as fases. Nesta etapa é possível visualizar nitidamente a separação da fase mais densa constituída de glicerina (límpida) e metanol e a fase menos densa constituída de mono, di, triacilglicerol, biodiesel e metanol. Após 24 horas de decantação a fase mais densa era recolhida e a fase do biodiesel lavada três vezes com uma quantidade de água equivalente a 30% a temperatura de 60 °C, em um funil de decantação e, após a separação da fase do biodiesel, a água e o álcool residuais eram removidos através do aquecimento a 110°C.

O biodiesel obtido em cada experimento foi analisado através de cromatografia gasosa para determinação da conversão. Aquele obtido na melhor conversão foi submetido às outras análises de controle de qualidade.

4.4.2 Determinação da cinética

Definida a melhor condição de conversão, esta foi usada para uma avaliação da cinética do processo de transesterificação. Neste experimento foram usados cerca de 200 g de gordura de murumuru e as quantidades equivalentes de metanol e hidrotalcita. A mistura reacional foi então submetida a agitação durante 1 hora, sendo que alíquotas de 10 mL eram retiradas da mistura reacional em intervalos de tempo pré-definidos e analisada quanto ao teor de glicerol formado, conforme descrito no item 4.5.2.

Para uma avaliação do efeito do álcool usado na reação, foi feito de forma similar um experimento usando etanol como reagente em substituição ao metanol.

4.5 MONITORAMENTO DA REAÇÃO

4.5.1 Cromatografia gasosa

A conversão do biodiesel obtido através do planejamento experimental foi determinada através de cromatografia gasosa:

Determinação de Teor de Ester – EN 14103

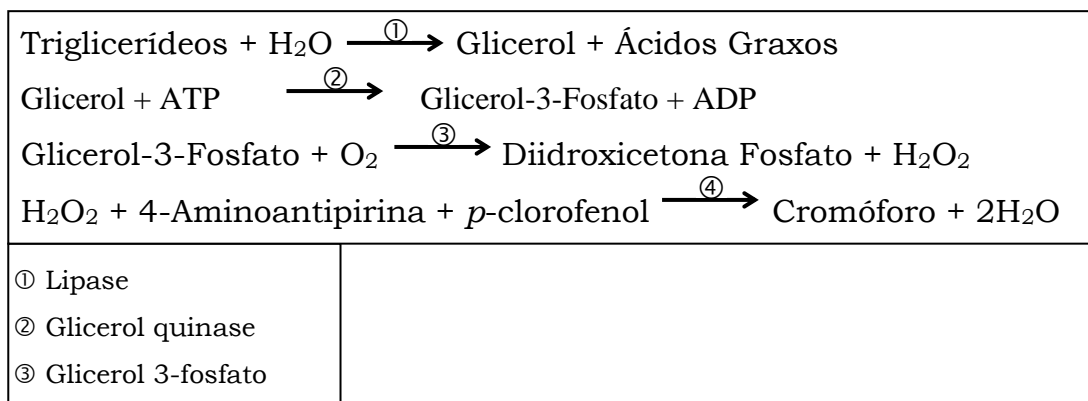
Foi utilizado para a análise dos ésteres metílicos o cromatógrafo a gás Modelo GC 2014 (Shimadzu), local Greentec/EQ/UFRJ, equipado com um detector de ionização de chama (FID), um injetor Split e uma coluna capilar (CARBOWAX) com 30m de comprimento x 0,32mm de diâmetro interno, espessura do filme 0,25mm. As condições foram: injeção Split, razão de 20:1; temperatura da coluna constante: 200 °C; tempo de operação: 25 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 com volume 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 etílicos de ácidos graxos. A quantificação dos ésteres etílicos foi realizada através do software Data Stations v.2.3.

4.5.2 Glicerol enzimático

Para análise de conversão dos triglicerídeos à alquil ésteres foi utilizado o método de quantificação espectrofotométrica de glicerol em biodiesel, segundo a patente PI 0504024-8 depositada em 15 de Agosto de 2005.

Neste método, retira-se uma alíquota de 10µl de amostra, a mesma passa por uma hidrólise catalisada por enzimas, conforme descrito no esquema mostrado na figura 4.3, o

produto dessa hidrólise reage com a 4-aminoantipirina e o p-clorofenol para formação de um cromóforo de coloração rosa e então é conduzido a uma análise espectrofotométrica.



Esquema 1: Reações referentes ao Método do Glicerol Enzimático

O resultado obtido em absorbância é colocado em uma curva de calibração e então é fornecido o resultado de glicerol total (GT) em percentual. Como a gordura de murumuru tem uma massa molecular média de 663 (LOPES, 2007) e a massa molecular do glicerol é 92, a percentagem do glicerol total no triglicerídeo é em torno de 13,8%, pode-se mensurar a conversão de triglicerídeos a ésteres através da equação 5.

$$\text{Conversão}(\%) = \frac{13,8 - GT}{13,8} \quad (5)$$

4.6 RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR

A amostra de catalisador denominada recuperada foi lavada três vezes com hexano, calcinada a 450°C em forno mufla, e em seguida reidratada para que retornasse a forma de hidróxido duplo lamelar.

Essa reidratação foi feita colocando a amostra calcinada em contato direto com 50% p/p de água deionizada durante 48h. A condição de reidratação foi retirada do artigo de Climent, Corma e Iborra (2004) que trata de reidratação da hidrotalcita. E por Liu, Lotero e

Goodwin (2007) que trata da recuperação da hidrotalcita para reutilização deste na reação de transesterificação.

Em síntese os passos da recuperação foram:

- 1- Fazer a reação.
- 2- Filtração e limpeza do catalisador usando solvente.
- 3- Calcinação a 450 °C.
- 4- Reidratação para formar hidrotalcita novamente.
- 5- DRX para comprovar a regeneração da estrutura hidrotalcita e a limpeza da superfície.
- 6- Reação novamente com a melhor condição encontrada no planejamento de experimentos.

4.6.1 Estudo da lixiviação e liberação de água do catalisador durante a reação

Para os óxidos básicos, a lixiviação de íons metálicos em solução é sempre uma preocupação primordial que afeta diretamente a atividade do catalisador e, portanto sua possibilidade de reutilização.

Para avaliar essa lixiviação na hidrotalcita foi realizada uma análise elementar usando a técnica de Fluorescência de Raios-X na fase do biodiesel e na fase glicerínica. Além disso, um segundo teste foi realizado, colocou-se a amostra de hidrotalcita em contato com metanol durante 18h e após esse tempo o metanol foi separado do catalisador e usado na reação de transesterificação para verificar se possuía alguma atividade residual no metanol.

Foi realizado outro teste para mensurar a quantidade de água proveniente do catalisador no meio reacional. Para isso a hidrotalcita e o metanol anidro foram colocados a 240°C em reator Parr, sob as mesmas condições reacionais usadas na reação anterior do item 4.4.1, porém na ausência de óleo e após 1 hora de reação mediu-se o teor de água do metanol após esse procedimento a fim de comparar com o teor de água existente no metanol anidro.

4.7 ANÁLISES DA QUALIDADE DO BIODIESEL

O Biodiesel obtido na melhor conversão foi devidamente caracterizado no Laboratório de Tecnologias Verdes da UFRJ – GREENTEC constou as análises da Massa Específica, Viscosidade Cinemática, Teor de Água, Ponto de Fulgor, Cinzas, Enxofre Total, Glicerol Livre e Glicerol Total, Determinação de Etanol ou Metanol, Índice de Acidez, Índice de Iodo e Estabilidade à Oxidação.

Massa Específica

A massa específica foi determinada seguindo o método oficial ASTM D4052.

Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada seguindo o método oficial ASTM D 445

Teor de Água

A presença de água em excesso pode contribuir para a elevação da acidez do biocombustível, podendo torná-lo corrosivo.

O teor de água para o biodiesel foi determinado segundo o método oficial EN 12937 usando um aparelho Karl Fischer 836 Titrand/Metrohm.

Ponto de fulgor

Ponto de fulgor e a menor temperatura corrigida para a pressão barométrica de 101,3 kPa, na qual a aplicação de uma fonte de ignição faz com que os vapores da amostra se inflamem sob condições específicas do ensaio. O equipamento usado segue as especificações ASTM D 93, um aparelho de vaso fechado (ELCAR, modelo D93).

Cinzas

A determinação do teor de cinzas sulfatadas foi feita seguindo o método oficial ASTM D874. Esta norma apresenta o método para determinação de cinzas na faixa de 0,001% a 0,180% em massa, em combustíveis destilados e residuais, combustível de turbina a gás, óleos crus, óleos lubrificantes, parafinas e outros produtos derivados de petróleo nos quais qualquer presença de material formador de cinzas e normalmente considerado impureza indesejável ou contaminante.

Enxofre total

O enxofre total do biodiesel foi determinado seguindo o método oficial EN 20884, utilizando-se a técnica de fluorescência de raios X (FRX) num espectrômetro da marca Bruker AXS modelo S4 Explorer, dotado de tubo gerador de raios X de ródio. A contagem dos pulsos era feita através de um detector proporcional de fluxo.

Determinação da Glicerina Livre e Total em Biodiesel Etil Ésteres por Cromatografia Gasosa – ASTM D6584

Foi utilizado para esta análise o cromatógrafo a gás Modelo GC 2010 (Shimadzu), equipado com um detector de ionização de chama (FID), um injetor Split e uma coluna capilar (CARBOWAX) com 15 m de comprimento x 0,25 mm 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. A injeção foi realizada com volume 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. A quantificação da glicerina livre e total foi realizada através do software Data Stations v.2.3.

Determinação de Metanol ou Etanol em Ésteres Etilícos ou Metílicos de Ácidos Graxos-EN 14110.

Foi utilizado para esta análise 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 30 m de comprimento x 0,32 mm de diâmetro interno, espessura do filme: 0,3 mm. 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. A injeção foi realizada com o volume de 500 µL. A quantificação de metanol em ésteres metílicos foi realizada através do software Data Stations v.2.3.

Índice de Acidez

O índice de acidez do biodiesel foi determinado seguindo o método oficial AOCS Cd-3d-63.

Índice de iodo

O índice de iodo do biodiesel foi determinado seguindo o método oficial EN 14111.

Estabilidade à oxidação

A estabilidade a oxidação do biodiesel foi determinada seguindo o método oficial EN 14112 no equipamento Rancimat Metrohm Pensalab.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERÍSTICAS DO MURUMURU

5.1.1 Características físicas

Foram feitas análises físicas das amêndoas de murumuru (*Astrocaryum murumuru*) e as características biométricas são mostradas na Tabela 8. Os valores se referem a média das 100 (cem) medidas individuais. As medidas individuais encontram-se no anexo I.

Tabela 8: Dimensões e pesos das 100 amêndoas do Murumuru

Dimensões	Amêndoas (média)
Comprimento (cm)	2,79
D _{maior} (cm)	1,72
D _{menor} (cm)	1,36
Peso (g)	3,11

5.1.2 Características físico-químicas

As amêndoas de murumuru foram analisadas como descrito nos itens 4.1.2 e os resultados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Características físico-químicas das amêndoas de Murumuru

Características	Média (%)
Teor de água (base úmida)	10,55
Proteínas totais	5,52
Lipídios totais (base seca)	20,56
Conteúdo de cinzas	1,37
Conteúdo de fibras	50,47

5.2 CARACTERÍSTICAS DA GORDURA DE MURUMURU

Após a extração da gordura das sementes de murumuru realizada na ENGEFAR S. A, foram feitas as análises químicas para sua caracterização, cujos resultados são apresentados na Tabela 10. Em virtude do aparecimento de impurezas durante a armazenagem esta gordura foi submetida a um processo de filtração em papel filtro numa atmosfera aquecida (dentro de uma estufa), em torno de 60°C para manutenção da fluidez.

Tabela 10: Características da gordura do murumuru

Características	Qualidade
Índice de acidez	10,5 mg KOH/g
Índice de saponificação	264,26 mg KOH/g
Índice de iodo	5,6 g I ₂ /100g
Teor de água	912 ppm
Viscosidade cinemática a 40°C	36,60 cSt
Densidade	0,9103 g/cm ³
Massa Específica a 40°C	0,88 g/cm ³
Composição dos ésteres metílicos (%)*	C ₈₋₀ = 0,9
	C ₁₀₋₀ = 2,2
	C ₁₂₋₀ = 49,3
	C ₁₄₋₀ = 31,2
	C ₁₆₋₀ = 6,6
	C ₁₈₋₀ = 0,01
	C ₁₈₋₁ = 6,09
C ₁₈₋₂ = 3,3	
	C ₁₈₋₃ = 0,07

*Perfil Cromatográfico no Anexo IV

5.3 CARACTERÍSTICAS DO CATALISADOR

5.3.1. Composição química

Os resultados da composição química elementar realizada pelo método de Fluorescência de Raios X apresentaram valores reais satisfatórios bem próximos dos valores nominais, como mostra a Tabela 11.

Tabela 11: Composição química elementar da hidrotalcita

Razão molar Al/(Al+Mg)	Mg (n°mol)	Al (n°mol)	Razão molar Al/(Al+Mg)
Valor nominal			Valor real
0,33	0,3752	0,1746	0,31

O valor real refere-se ao valor obtido no final da produção do catalisador. As diferenças percentuais das quantidades adicionadas para as quantidades encontradas podem estar relacionado à precisão nas análises ou às pequenas perdas durante a síntese (SILVA, 2008).

5.3.2. Difractometria de Raios X

Os picos característicos de compostos tipo-hidrotalcita (JCPDS #14 – 191) estão presentes na amostra, como mostra a Tabela 12, comprovando que o catalisador HT0,33 possui a hidrotalcita como fase precursora.

Tabela 12: Comparação dos ângulos de Bragg teóricos (JCPDS 14-191) e reais (HT's)

Planos Cristalográficos	D (JCPDS4-191)	D Bragg (HT0,33)
(0 0 3)	11,5	12,05
(0 0 6)	22,92	23,8
(0 0 9)	34,77	35,05
(0 1 5)	39,17	39,25
(0 1 8)	46,32	46,6
(1 1 0)	60,51	61,15
(1 1 3)	61,85	62,5
(2 0 5)	74,06	74,02

D-Distância entre camadas

No difratograma mostrado gráfico 1 observam-se os picos característicos da hidrotalcita para a amostra analisada. No catalisador usado na reação de transesterificação não existem reflexões que possam estar associadas a outros compostos cristalinos, tais como hidróxidos metálicos simples (CONCEIÇÃO, 2005; SILVA, 2008).

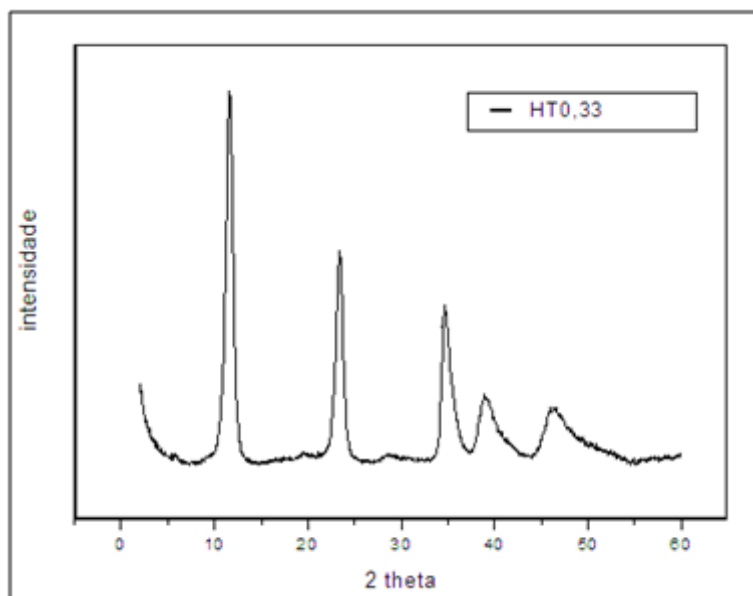


Gráfico 1: Difratograma da amostra de hidrotalcita HT 0,33

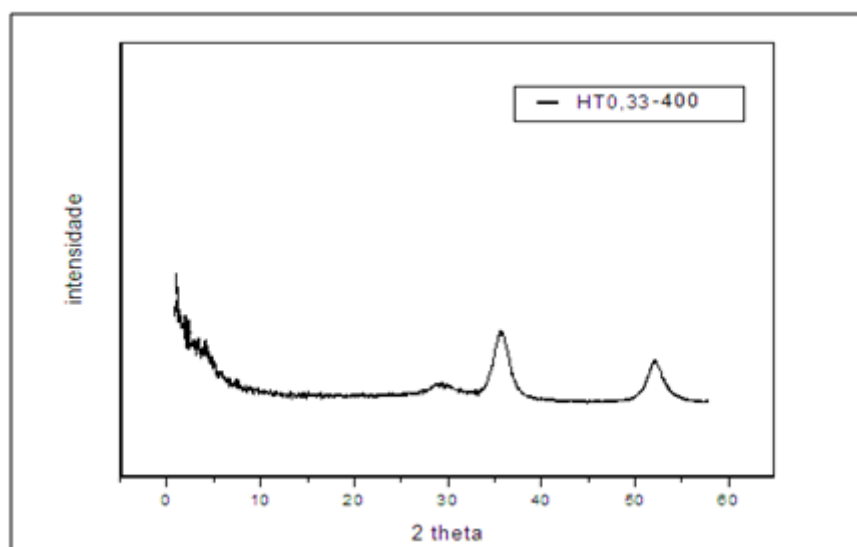
Através do programa JADE pôde-se calcular os parâmetros de célula unitária: distância entre os cátions (a), distância entre as lamelas (c) e tamanho médio dos cristallitos (d). Os resultados são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros de célula unitária dos catalisadores

Parâmetros de célula Unitária			
Al/Al+Mg	a(Å)	c(Å)	d(nm)
HT0,33	3,051	22,8998	11,2

Silva (2008) sugere que após a reação ocorrem grandes mudanças na estrutura da hidrotalcita, porém outros trabalhos mostram que a estrutura original das hidrotalcitas pode ser recuperada quando elas são reidratadas novamente. Climent, Corma e Iborra (2004), por exemplo, realizaram estudos de reidratação, observando a recuperação da estrutura da hidrotalcita quando colocada em contato com gás nitrogênio saturado com vapor de água na ausência de CO₂ durante 6, 12, 18, 24 e 48 h.

A hidrotalcita 0,33 calcinada a 400°C também foi analisada pelo método de difração de raios X, a fim de se constatar a formação de óxidos nessa amostra. O difratograma mostrado no gráfico 2 confirma, através do desaparecimento dos ângulos menores que 30° e do aparecimento dos picos mais intensos na região de 2θ~ 43° e 62 que nessa temperatura ocorre um colapso na estrutura lamelar levando a formação de óxidos mistos com estrutura pobremente cristalina da fase MgO-periclase (JCPDS 450946). Os parâmetros de célula a=b=c mostram que a estrutura cristalina deixou de ser romboédrica e passou a ser cúbica após a calcinação (SILVA, 2008).

**Gráfico 2:** Difratograma da amostra da hidrotalcita calcinada a 400°C

5.3.3 Análise Termogravimétrica

Através da análise termogravimétrica (Gráfico 3), foi possível observar a presença de dois estágios de perda de massa.

O primeiro estágio inicia-se a temperatura ambiente e termina em torno de 200 °C, sugerindo liberação da água interlamelar. O segundo estágio de decomposição ocorre na faixa de 200-450 °C, sugerindo a decomposição da hidrotalcita pela liberação de carbonatos e das hidroxilas. Na temperatura de 600° C, a curva mostra cerca de 55 % de resíduos de compostos inorgânicos, tais como óxidos mistos de alumínio e magnésio.

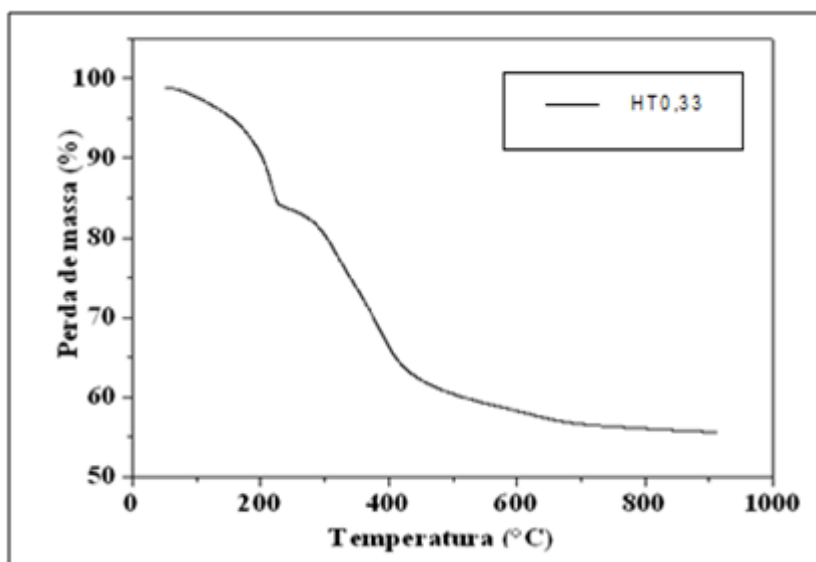


Gráfico 3: Curva termogravimétrica da hidrotalcita

A derivada da curva termogravimétrica (DTG) foi realizada para visualizar melhor o número de eventos, a temperatura e a perda de massa. A curva de DTG encontra-se no anexo III. A Tabela 14 mostra os resultados da DTG.

Tabela 14: Resultados da Análise Termogravimétrica Diferencial (DTG)

Amostra	1°Perda de massa (%)	Temperatura da 1° perda (°C)	2°Perda de massa (%)	Temperatura da 2° perda (°C)
HT0,33	17,88	229,31	28,75	370,52

5.3.4 Características texturais

A Tabela 15 mostra as características texturais dos materiais sintetizados.

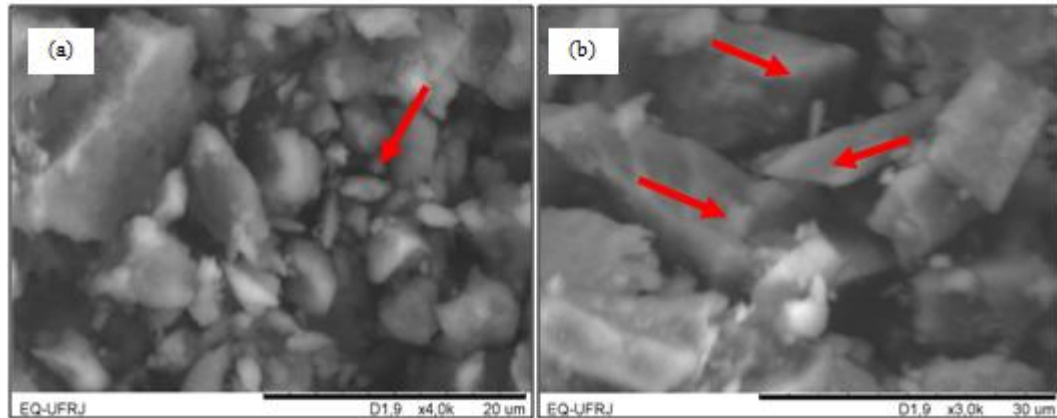
Tabela 15: Características texturais da hidrotalcita

Catalisador	Área superficial (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)	Tamanho médio de poros (Å)
HT0,33	83,39	0,48	122,63
HT0,33,400°C	201.89	0.57	112.66

Houve um aumento significativo na área superficial da hidrotalcita 0,33, quando calcinada a 400°C. O aumento de área com a calcinação está relacionado com a destruição da estrutura lamelar da hidrotalcita, com liberação de CO₂ e formação de óxidos mistos.

5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens microscópicas do catalisador antes e após a calcinação (fotografia 4)



Fotografia 4: MEV da Hidrotalcita 0,33 (a) e Hidrotalcita 0,33 calcinada a 400°C (b)

Observa-se através das fotografias do MEV, que o material de partida - HDL (a) muda sua estrutura lamelar, pois foi identificado que após a calcinação a 400°C, o material formado (b) é composto de lâminas, morfologia típica de materiais tipo hidrotalcita (CONCEIÇÃO, 2005).

5.4 RESULTADOS DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Foram realizados 11 (onze) experimentos de transesterificação seguindo a metodologia descrita no item 4.4. Após a reação deixou-se decantar a mistura reacional em um funil de decantação e após 30 minutos, pôde-se visualizar uma boa separação das fases de monoalquilésteres (biodiesel) e do co-produto glicerol, este último visualmente com maior grau de pureza do que o obtido no processo convencional, como apresentado na fotografia 5.



Fotografia 5: Funil de decantação com biodiesel de murumuru e glicerina límpida após 24 horas

A Tabela 16 apresenta os resultados das conversões (Y) para cada experimento, considerando-se as condições de temperatura (T), razão molar gordura/etanol (R) e concentração de catalisador (C). Observa-se que as maiores conversões (Y) aconteceram nos experimentos com maior relação molares álcool/óleo.

Tabela 16: Condições e resultados da transesterificação da gordura do murumuru – Matriz de Experimentos

Exp.	R	(T, °C)	(C %)	(Y %)
1	8	200	4	13,79
2	12	200	4	61,05
3	8	240	4	16,54
4	12	240	4	56,98
5	8	200	6	27,25
6	12	200	6	88,97
7	8	240	6	20,31
8	12	240	6	63,52
9	10	220	5	35,21
10	10	220	5	35,28
11	10	220	5	35,24

Para afirmar a melhor condição dos 11 experimentos realizados, repetiu-se três vezes a melhor condição. Os resultados encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17: Resultados das reações nas condições da melhor conversão em triplicata

Razão Molar (R=álcool/óleo)	Temperatura (T)	Concentração de catalisador (C %)	Conversões			Média
			Y ₁ (%)	Y ₂ (%)	Y ₃ (%)	
12	200	6	88,97	88,83	88,91	88,90

5.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foi feita uma análise estatística usando-se um programa estatístico, tomando como base o planejamento experimental mostrado na Tabela 7, com dois níveis das variáveis R, T e C de entrada e tendo como resposta a conversão, Y.

Segundo Box, Hunter e Hunter (1978), os métodos estatísticos suavizam as dificuldades na determinação do erro experimental. O planejamento experimental contribui para a uma melhor análise da influência das variáveis independentes e suas interações na variável resposta a ser estudada no processo (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2003).

Analisando os efeitos (Tabela 18) para a conversão, observou-se que as variáveis: razão molar, R, e a concentração do catalisador, C, foram as que apresentaram efeito significativo sobre a variável resposta para um intervalo de confiança de 95%. Observa-se ainda que ambas as variáveis apresentaram um efeito positivo no processo, ou seja, o aumento da razão molar dos reagentes e da concentração de catalisador favorece a conversão da reação estudada.

Contudo, a variável mais significativa para o processo foi à razão molar ($p = 0,0005$), pois apresentou o menor valor para o teste p. Resultado este, dentro do esperado, uma vez que o uso de excesso de álcool no meio reacional desloca equilíbrio químico da reação para a formação dos ésteres metílicos. Era de se esperar que a temperatura também tivesse efeito significativo, mas não foi observado nestes níveis estudados.

Tabela 18: Efeitos principais e de interações das variáveis estudadas

Fonte de variação	Efeitos	Erro padrão	P
Grande média	41,28545	1,952136	0,000030
R	48,15750	2,289083	0,000462
T	-8,42750	2,289083	0,139469
C	12,92250	2,289083	0,047700
RT	-6,33250	2,289083	0,238797
RC	4,30750	2,289083	0,400039
TC	-7,76750	2,289083	0,165003

R-razão molar entre os reagentes; T-temperatura; C- Catalisador

O gráfico 4 representa o diagrama de Pareto, que consiste numa representação gráfica da influência das variáveis do planejamento experimental . Pelo exame dessa figura constatam-se os efeitos significativos das variáveis anteriormente mencionadas na resposta conversão e o maior efeito da variável de entrada razão molar etanol/gordura, R. Observa-se também que a interação RC é significativa ao nível de significância 5% ($\alpha=0,05$), (α significa nível de confiança).

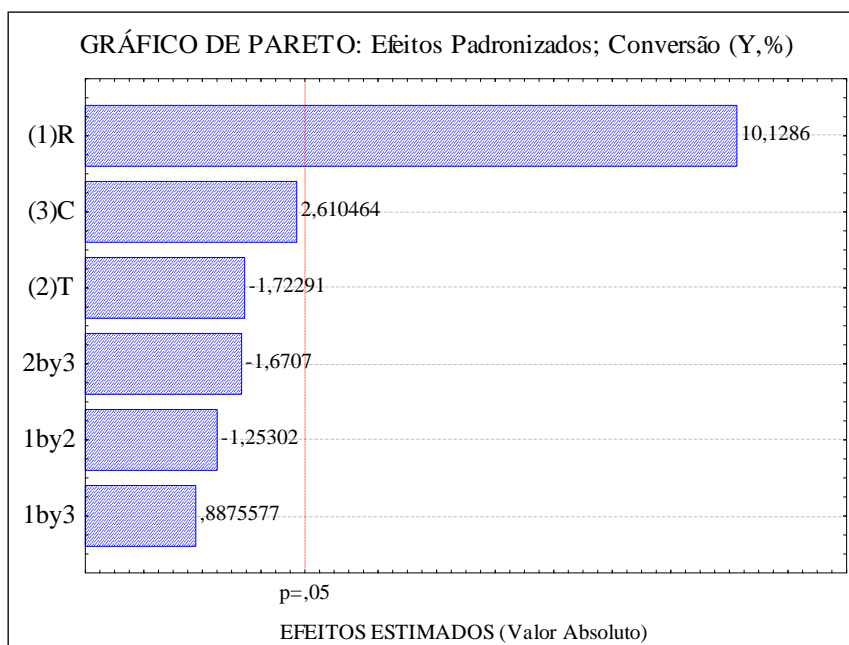


Gráfico 4: Diagrama de Pareto _ Efeitos padronizados, referentes aos efeitos das variáveis independentes e suas interações na variável resposta (Y,%)

5.5.1 Superfície de resposta

Os gráficos 5, 6 e 7 representam as superfícies de resposta para a variável conversão em função das variáveis operacionais de entrada. Pela forma dos gráficos é possível identificar os efeitos das variáveis de entrada na resposta considerada.

O gráfico 7 mostra a superfície de resposta para variável dependente conversão em função da razão molar entre os reagentes e a concentração de catalisador. Através da análise da superfície de resposta, pode-se verificar a forte influência da razão molar entre os reagentes (concentração de álcool) na conversão da reação de transesterificação, pois o resultado indica que quanto maior a razão molar entre reagentes, maior será a conversão. Analisando as superfícies e respectivos contornos em conjuntos, conclui-se que a melhor condição operacional, ou seja, aquela que se obteve a maior conversão, em R no nível igual a +1, T no nível igual a -1 e C no nível igual a +1. Em valores originais $R = 12$, $T = 200\text{ °C}$ e $C = 6\%$.

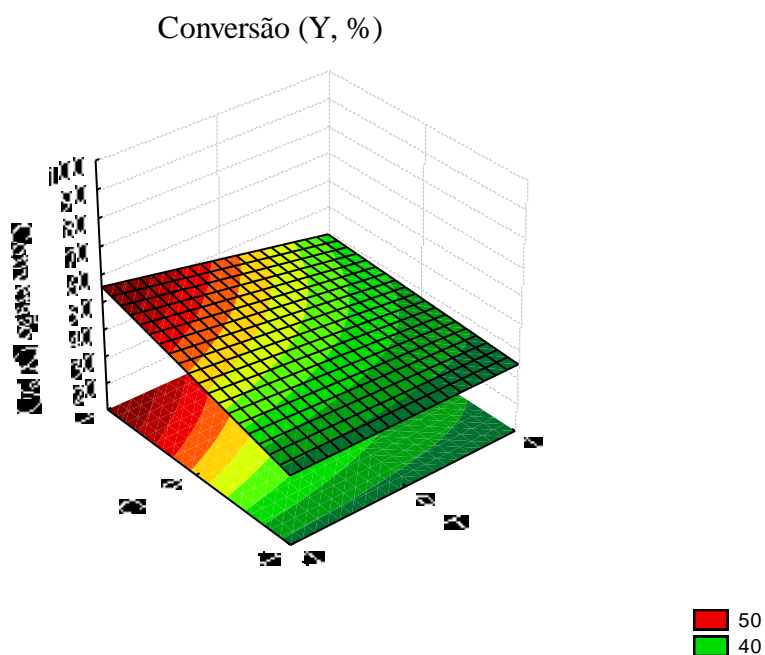


Gráfico 5: Superfície de resposta para a conversão, em função de C e T, mantendo R no ponto central (R no nível igual a 0)

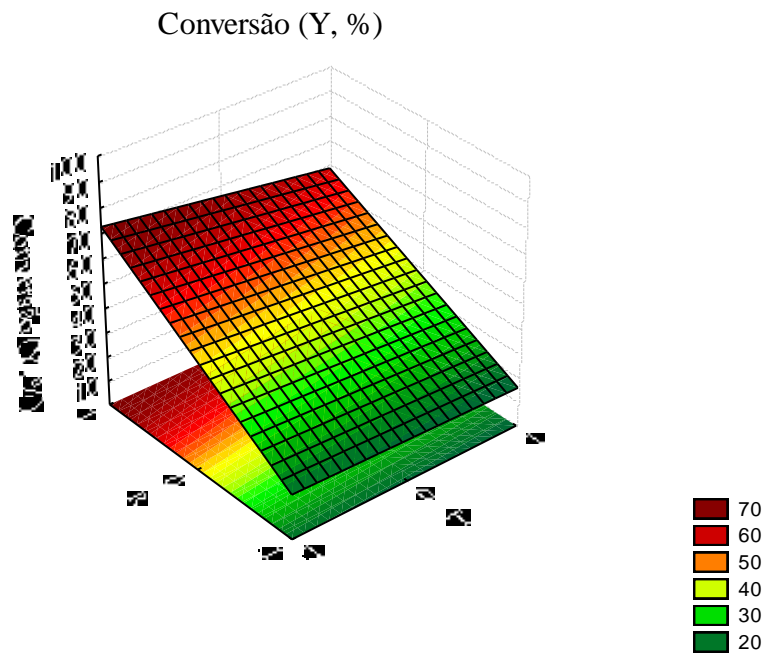


Gráfico 6: Superfície de resposta para a conversão, em função de R e T, mantendo C no ponto central (C no nível igual a 0)

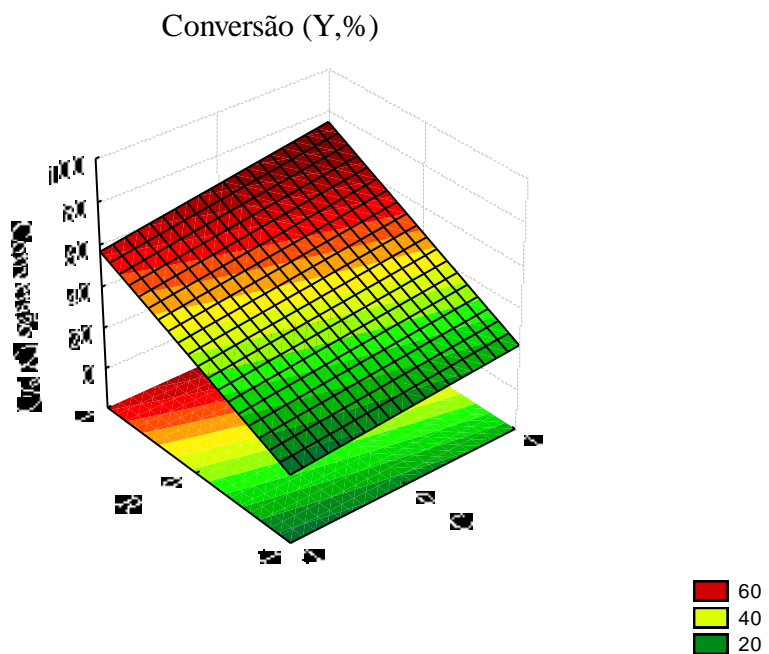


Gráfico 7: Superfície de resposta para a conversão, em função de R e C, mantendo T no ponto central (T no nível igual a 0)

5.6 INVESTIGAÇÃO DE OUTROS PARÂMETROS REACIONAIS

Investigaram-se os parâmetros reacionais da produção de biodiesel da amêndoa de murumuru: via rota etílica e com o catalisador de alumina (Al_2O_3) calcinada a 120°C por 24 horas.

Conforme mostrado na tabela 19, observou-se que a transesterificação via a rota etílica não foi vantajosa em relação a rota metílica. É um resultado esperado, pois se trata de um álcool (etanol) com cadeia química maior que do álcool metanol (SILVA, 2008).

É significativa a diferença entre as conversões dos catalisadores hidrotalcita e alumina. Observou-se que alumina básica apresentou boa atividade catalítica para óleo com o índice de acidez elevado, confirmando a presença de sítios ácidos ativos capazes de esterificar os ácidos graxos livres (OLIVEIRA, 2009).

Tabela 19: Resultados da transesterificação da gordura de murumuru com a variação dos parâmetros

Exp.	Álcool	Catalisador	Conversão em Ésteres (%)
1	Metanol	s/c	43,87
2	Metanol	HT 0,33	88,97
3	Etanol	HT 0,33	72,39
4	Metanol	Al_2O_3	94,18
5	Etanol	Al_2O_3	56,64

s/c: sem catalisador

5.7 ESTUDO DA CINÉTICA

O estudo da cinética da conversão foi realizada através de um experimento utilizando a melhor condição reacional obtida através do planejamento experimental: $T = 200^\circ\text{C}$, $R = 12$ e $C = 6\%$. Também foi avaliada a utilização do etanol como reagente em substituição ao metanol, nas mesmas condições. As reações foram monitoradas mediante a determinação da conversão da reação pelo método de glicerol enzimático (item 3.5.2), e os resultados são mostrados na Tabela 20 (Anexo V).

Tabela 20: Resultados Experimentais do Estudo Cinético

Tempo		0min	5 min	10min	20min	30min	40min	50 min	60min
Met	Conversão (%)	0	73,12	76,81	81,52	88,48	91,81	92,83	93,84
Et	Conversão (%)	0	57,68	60,58	65,94	73,48	75,87	78,41	79,78

Et-Etanol; Met-Metanol

No estudo do tipo de álcool foram observadas diferenças significativas nas conversões entre o metanol (93,84%) e etanol (79,78%) isso mostra que o aumento da cadeia carbônica do álcool prejudicou o rendimento da reação. A curva cinética da reação do etanol e metanol é mostrada na gráfico 8.

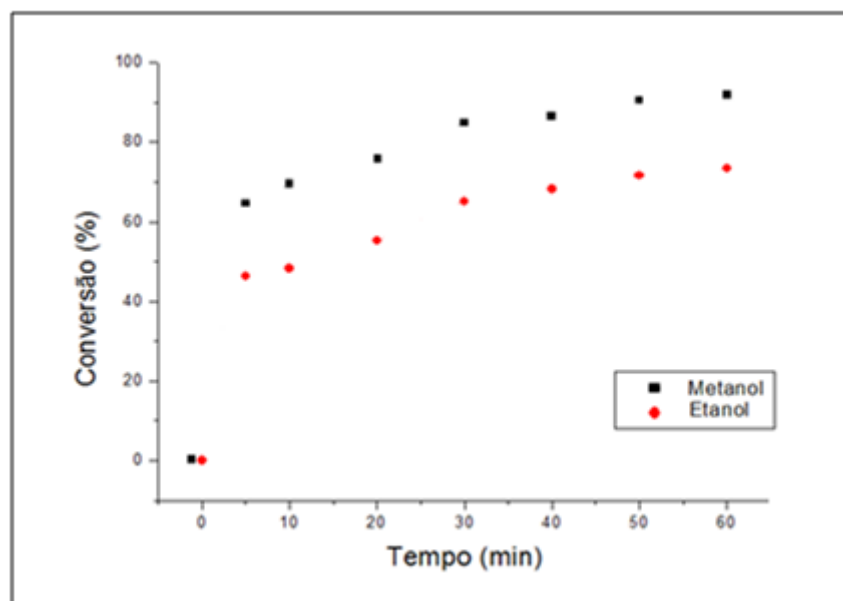


Gráfico 8: Comparação da conversão entre a metanólise e etanólise

5.7.1 Determinação das Constantes Cinéticas

Nos sistemas heterogêneos existem outros fatores complicadores que devem ser levados em conta, além daqueles normalmente considerados em sistemas homogêneos, em virtude do envolvimento de duas fases nas quais os mecanismos de transferência são diferentes (LEVENSPIEL, 2000). Motivos que justificam uma expressão com várias constantes.

Gonçalves (2007) e Tapanes (2008) desenvolveram modelos para determinação das constantes cinéticas, os quais são mostrados nos Anexos VI e VII. Dentre os modelos testados, o modelo nº 1 testado por Tapanes (2008) adequou-se melhor aos resultados obtidos nessa dissertação.

Neste modelo considera-se a reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo (mecanismo Eley Rideal, com a reação química como etapa controladora).

Mecanismo de Eley-Rideal consta de três etapas, e sugere que não ocorre adsorção dos dois reagentes, só de um (álcool), ocorrendo a reação na fase líquida.

A reação química foi descrita como $A + B \rightleftharpoons R + S$, onde A, B, R e S neste caso correspondem a gordura de murumuru, metanol, éster e glicerina, respectivamente.

Mediante simplificações e considerando que não existam produtos no início da reação ($C_{R0} = C_{S0} = 0$) e conhecendo que para um reator batelada se cumpre a equação 6, obteve-se a equação da taxa de reação em função da conversão. Esta equação obtida para todos os modelos testados por Tapanes (2008) está representada nas Equações 7 e 8.

$$(-r_A) = CA_0 \cdot (dXA / dt) \quad (6)$$

$$(-r_A) = \frac{[(\text{fator cinético})(\text{fator motriz})]}{[(\text{termo de adsorção})^n]} \quad (7)$$

Igualando as equações (6) e (7), obtém-se a equação (8):

$$(dX_A / dt) = \frac{k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A^2}{k_4 + k_5 X_A + k_6 X_A^2} \quad (8)$$

Rearranjando a equação (8), temos:

$$(dX_A / dt) = \frac{k_4 + k_5 X_A + k_6 X_A^2}{k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A^2} \quad (9)$$

Onde:

$$k_1 = k K_B C_{B0}$$

$$k_2 = -k K_B (C_{A0} + C_{B0})$$

$$k_3 = k K_B C_{A0} (1 - 1/K)$$

$$k_4 = (1 + K_B C_{B0})^2$$

$$k_5 = 2C_{A0} (1 + K_B C_{B0}) (K_R + K_S - K_b)$$

$$k_6 = (C_{A0}^2 (K_R + K_S + K_B))^2$$

Tapanes (2008) integrou a Equação 9, utilizando o software Maple, e obteve-se a Equação 10.

$$t = \frac{2k_6 k_1}{k_3} X_A + \frac{k_5 - (k_6 k_2 / k_3)}{2k_3} * \log(k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A^2) + \frac{2k_4 - (2k_6 k_1 / k_3) - (k_2 k_5 / k_3) + k_2^2 k_6 / k_3^2}{\sqrt{4k_1 k_3 - k_2^2}} * \arctan\left(\frac{k_2 + 2k_3 X_A}{\sqrt{4k_1 k_3 - k_2^2}}\right) \quad (10)$$

Segundo a autora, nestas equações k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 e k_6 são funções da constante de equilíbrio, das constantes de reação de cada componente e das concentrações iniciais de A e B (C_{A0} e C_{B0}). Devido a ausência de dados na literatura referente aos valores dos parâmetros de sistemas semelhantes, foi inserido o valor 0,5 como estimativa inicial para o cálculo do modelo. A partir desta designação, algoritmos de convergência disponíveis no software de um programa Estatístico foram testados para um mesmo modelo, dos quais o método numérico Hooke-Jeeves and Quasi-Newton foi o que melhor conseguiu minimizar os valores da função objetivo, representada pela diferença do quadrado entre os valores da velocidade de reação experimental e os calculados. Esta propriedade estatística possibilita o programa buscar valores para os parâmetros a serem estimados até encontrar os melhores valores para os mesmos, ou seja, os que apresentarem menor valor para o mínimo quadrado (característica da função objetivo).

O ajuste dos parâmetros foi feito através de um programa Estatístico, na tabela 21 são mostrados os valores da constante cinética para as reações. Um aumento da constante cinética indica maior velocidade de reação e maior conversão no tempo de reação de 1 hora.

Tabela 21: Constante cinética obtida através dos resultados experimentais

Reação	Conversão (%) 60min	k	R	R²
Metanol	93,84	0,97	0,9958	99,161
Etanol	79,78	0,71	0,9940	98,803

Através dos dados da tabela 21 torna-se mais fácil relacionar os valores das constantes cinéticas com a conversão final e confirma que a reação cumpre o mecanismo de Eley Rideal, com reação química como etapa controladora e reversível. Percebe-se que usando esse modelo o aumento da constante cinética acompanha o aumento da conversão encontrada nos experimentos realizados nesta dissertação. O valor de R^2 é definido como a quantidade de variabilidade nos dados explicada ou considerada pelo modelo. Os valores de R^2 foram altos, pois o modelo se adequou perfeitamente aos dados, fato que pode ser comprovado nos gráficos 9 e 10, em que existe uma comparação entre os valores previstos pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente. A reta representa a equação $y=x$, ou seja, quanto mais

próximo da reta os pontos experimentais estiverem, mais próximos estão os valores previstos pelo modelo. Observou-se que os pontos ficaram próximos da reta, indicando que o modelo descreve satisfatoriamente os dados experimentais.

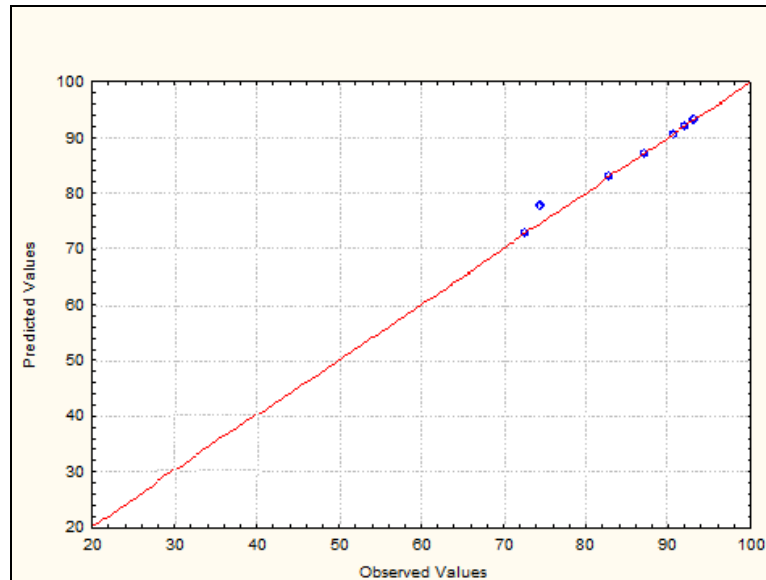


Gráfico 9: Comparação dos valores observados versus preditos na conversão obtida utilizando metanol

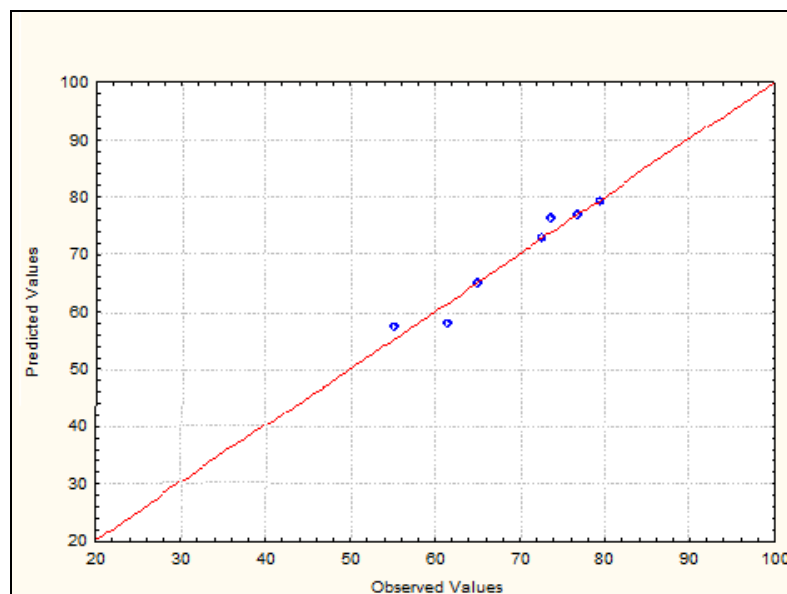


Gráfico 10: Comparação dos valores observados versus preditos na conversão obtida utilizando etanol

5.8 CARACTERÍSTICAS DO BIODIESEL

A fim de comprovar a viabilidade do uso da gordura de murumuru para produção de biodiesel foram realizadas as análises recomendadas nas normas padrão de controle de qualidade. Como se trata de uma grande quantidade de análises foi utilizado somente o produto obtido no experimento realizado na melhor condição: razão molar metanol:óleo igual a 12, temperatura de 200°C e 6% de catalisador (HT0,33) calcinado a 400°C. Os resultados são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22: Qualidade do biodiesel obtido na melhor condição encontrada

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	RESULTADO	LIMITE
Aspecto	-	LII	LII
Massa específica a 20°C	kg/m ³	894,2	850-900
Viscosidade Cinemática a 40°C,	mm ² /s	4,86	3-6
Teor de água	mg/kg	1200	500
Ponto de fulgor, mín.	°C	116	100,0
Teor de éster	% massa	96	96,5
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,04	0,05
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	0,020
Enxofre total	% massa	2	50
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	3	5
Cálcio + Magnésio	mg/kg	2	5
Fósforo	mg/kg	0	10
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,8	0,5
Glicerina livre, máx	% massa	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,18	0,25
Monoglicerídeos	% massa	0,34	Anotar
Diglicerídeos		0,4	Anotar

Segue página seguinte

Continuação da Tabela 22: Qualidade do biodiesel obtido na melhor condição encontrada

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	RESULTADO	LIMITE
Triglicerídeos		0,2	Anotar
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,03	0,20
Índice de Iodo	g/100g	15,717	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°	h	4,78	6

5.9 RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR

Após calcinar a uma temperatura de 450°C o catalisador utilizado, o mesmo foi deixado em contato com a água durante 48 h e seco em forno mufla a 200°C e em seguida foi realizada a análise de Difratomia de Raios X para avaliar se a estrutura lamelar da hidrotalcita havia sido recuperada, para posterior reutilização. Porém, como pode ser observado na estrutura (b) do Gráfico 11, não foi possível recuperar a estrutura da hidrotalcita fresca(a).

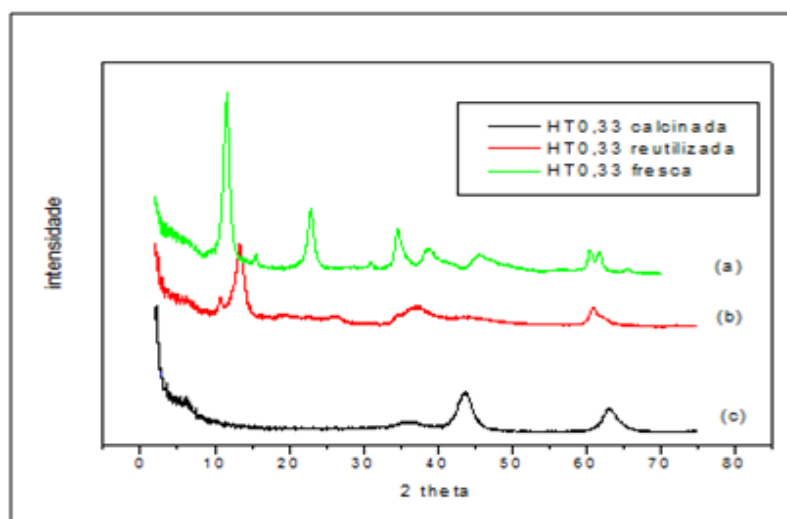


Gráfico 11: Difrátograma da HT0,33 fresca (a), HT0,33 reutilizada (b) e HT0,33 calcinada (c)

Dois fatores podem ser sugeridos para justificar a não reidratação do catalisador: o tempo de exposição à água pode não ter sido suficiente para reidratá-lo (SILVA, 2008) ou a Temperatura de calcinação para remoção do material carbonáceo foi muito alta, pois no gráfico obtido através da análise da Derivada da Curva Termogravimétrica (DTG), anexo III, mostra que após a temperatura de 200°C, ocorre uma transformação exotérmica*. Este fato é suficiente para formar uma estrutura cristalina estável de óxido misto, já que a recuperação é altamente dependente da temperatura.

5.9.1 Estudo da lixiviação e liberação de água do catalisador durante a reação

A análise elementar em Fluorescência de Raios X mostrou uma razão molar Al/(Al+Mg) dos catalisadores usados (igual a 0,29) muito semelhante a do catalisador fresco (igual a 0,31). Foram realizadas também análises elementares na fase do biodiesel e da glicerina; essas fases apresentaram respectivamente 2 e 1 ppm de Mg e na fase da glicerina 1 ppm de Al. Esses dados sugerem que quase não houve dissolução dos metais como espécie iônica, Mg^{2+} ou Al^{3+} , o que não seria esperado caso ocorresse lixiviação do catalisador.

Além disso, para continuar a conclusão a respeito da lixiviação do catalisador, a amostra de hidrotalcita fresca embebida em metanol durante 18 h não apresentou atividade residual para o metanol visto que a conversão foi igual a 20%. Na investigação da liberação de água do catalisador hidrotalcita no meio reacional, a análise de Karl Fischer mostrou um teor de água no metanol igual a 2,96% após 1 hora em contato com o catalisador em reator Parr a 200°C.

Além disso, para continuar a conclusão a respeito da lixiviação do catalisador, a amostra de hidrotalcita fresca embebida em metanol durante 18 h não apresentou atividade residual para o metanol visto que a conversão foi igual a 20%. Na investigação da liberação de água do catalisador hidrotalcita no meio reacional, a análise de Karl Fischer mostrou um teor de água no metanol igual a 2,96% após 1 hora em contato com o catalisador em reator Parr a 200°C.

*Informação obtida pelo Prof^o Dr.Roberto Neves, integrante da banca examinadora, em 21/06/2010.

6 Conclusões e Sugestão

6.1 Conclusões

Uma avaliação dos resultados indica que é possível obter biodiesel da gordura da amêndoa de murumuru. O aparato experimental se mostrou adequado, versátil e reprodutivo para a obtenção de dados experimentais relativos à produção de biodiesel pela transesterificação heterogênea (catalisador básico).

As características das amêndoas e da gordura de Murumuru mostraram que a oleaginosa estudada é viável tecnicamente como matéria prima para produção de biodiesel.

A metodologia utilizada para produção do catalisador foi satisfatória, pois após as análises realizadas, o composto obtido foi realmente a hidrotalcita (HT0,33), e foi observado que o catalisador calcinado a 400°C apresentou boa atividade catalítica quando utilizado gordura de murumuru com acidez de 10,5 mgKOH/g, atuando tanto na transesterificação quanto na esterificação desses ácidos graxos.

As reações de transesterificação executadas a partir do planejamento proposto apresentaram elevada dependência em relação à concentração de álcool no meio reacional, pois as maiores conversões foram obtidas para uma razão molar entre reagentes de 12:1. A análise dos resultados obtidos do planejamento experimental fatorial 2^3 mostrou que tanto a razão molar (álcool/óleo) como a concentração de catalisador foram significativas estatisticamente para a resposta conversão a 95 % de confiança e talvez por esta amplitude o efeito da temperatura não tenha sido observado. O melhor resultado experimental foi obtido a uma razão molar de 12:1, temperatura de 200°C e concentração de 6% de catalisador.

Nas análises de caracterização do biodiesel produzido pelo processo de transesterificação heterogênea com catalisador básico, quase todas atenderam as especificações da ANP (Agencia Nacional do Petróleo), com exceção do índice de acidez e teor de água, pois os mesmos ficaram acima do limite especificado.

O estudo cinético mostrou que a reação segue o modelo de Eley Rideal, com reação química como etapa controladora e reação reversível.

6.2 Sugestões

A continuidade deste trabalho requer um estudo detalhado sobre condições técnicas-econômicas da produção de biodiesel. Neste cenário, como sugestões para trabalhos futuros, têm-se:

- (1) Estudo da reação de transesterificação através da rota etílica.
- (2) Produção e utilização do catalisador alumina em reação de transesterificação.
- (3) Investigação da reação de transesterificação em reator de leito fixo.
- (4) Avaliação mais aprofundada da reutilização do catalisador.
- (5) Realizar estudos econômicos para avaliar a viabilidade de utilização da hidrotalcita como catalisador.

REFERÊNCIAS

ARANDA, D. A. G.; ANTUNES, O. A. C. **Processo catalítico para esterificação de ácidos graxo presentes na borra ácida de palma utilizando catalisadores sólidos ácidos.** PI0301103-8, 29 abril 2003.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos.** Campinas, SP. Unicamp, 2003. 299 p.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Campinas, SP. Editora Unicamp, 2003.

BAYENSE, C.R.; HINNEKENS, H.; MARTENS, J. **Esterification process,** US patent 5.508.457, 1996.

BIODIESEL. Universidade de São Paulo. Disponível em: < <http://www4.usp.br/>>. Acesso em: 01 jul. 2008.

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

BOX, G.E.P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for experiments.** 2 ed. Hoboken: Wiley – Interscience, 2005. 633p.

BRASIL. Lei n.11.097, de 13 jan. 2005. Disponível em: www.planalto.gov.br/.../2005/Lei/L11097.htm. Acesso em: 27 set. 2010.

CARDOSO, L. P. **Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃.** 2002. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2002.

CASTRO, J. C.; FIGLIUOLO, R.; NUNOMURA, S. M.; SILVA, L. P.; MENDES, N. B.; COSTA, M. S. T.; BARRETO, A. C.; CUNHA, T. M. F.; KOOLEN, H. H. F. Produção sustentável de biodiesel a partir de oleaginosas amazônicas em comunidades isoladas. CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 1, **Resumo...**v. 2, p. 285-289, Brasília, 2006.

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

CLIMENT, M.J.; CORMA, A.; IBORRA, S. Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest. **Journal of Catalysis**, n. 221, p. 474–482, 2004.

CONCEIÇÃO, L. **Catodos a base de Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio para célula a combustível de óxido sólido: Avaliação de Metodologias de Síntese e Caracterização**. 2005. Dissertação (Mestrado em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos)-Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

COSTA, J. P. C. L. **Análise da produção do antitumoral retamicina em cultivos contínuos de Streptomyces olindensis ICB20 utilizando planejamento fatorial**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. 2008.

COUTINHO, F. B. M.; REZENDE, S. Catalisadores sulfônicos imobilizados em polímeros: Síntese, caracterização e avaliação e avaliação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, p.222-233, 2001.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **Química Nova**. v. 21, n 3, p. 300-311. 1998.

CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B., **Estudo das Propriedades de Hidroxidos Duplos Lamelares Contendo Crômio(III): Intercalação, Decomposição Térmica e Atividade Catalítica**. 2000. Tese de Doutorado. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2000.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists` Society**, v. 63, p.1375–1380, 1986.

GONÇALVES, J.A. **Esterificação de Compostos Modelos Sobre Ácido Nióbbico para Produção de Biodiesel**. 2007. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

KOOLI, F.; KOSUGE, K.; HIBINO, T.; TSUNASHIMA, A. **Journal of Materials Science**. v. 28, p. 2769-2773. 1993.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.71, p. 987–996, 2004.

LIMA, L.L. **Produção de biodiesel a partir da hidroesterificação dos óleos de mamona e soja**. 2007. Dissertação (Mestrado em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos)- Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR., J. G. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts . **Applied Catalysis A: General**, n. 331, p. 138–148. 2007.

LOPES, J.P.N; **Transesterificação da gordura das amêndoas de murumuru com etanol para a Produção de Biodiesel**, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.

LUCRÉDIO, A.F. **Aplicação de catalisadores de Níquel e Cobalto preparados via precursores do tipo Hidrotalcita nas reações de Reforma a Vapor, Oxidação Parcial e Reforma Oxidativa do Metano**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência Físico-química)- Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

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

MATÉRIA-PRIMA para produção de biodiesel. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm>. Acesso em: 12 ago. 2010.

MEHER, L.; SAGAR, V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy**, p.1-21. New Delhi - Índia. 2004.

MONTEIRO R. S.; SANTOS, R. T. P.; JÚNIRO, N. M.; ARANDA, D.A.G. Biodiesel metílico e etílico de palma sobre ácido nióbbico . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3, 2005. **Resumo....**Salvador, 2005.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. LTC, 2003.

MORETTO, E. ; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. São Paulo: Varela, 1998.

NAIME FILHO, J.F. **Adsorção de cobalto em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio: efeito da temperatura, pH e força iônica.** 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2009.

NORMALIZAÇÃO para o biodiesel. Portal do Biodiesel. Disponível em:<<http://www.biodieselbr.com/>>. Acesso em: 01 jul. 2008.

OLIVEIRA, K. B. **Produção de Biodiesel do óleo de Palma via Catálise Heterogênea.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Pará. Belém, 2009

PARENTE, E. J. S.; **Biodiesel- Uma aventura tecnológica num país engraçado.** Tecbio,1, Fortaleza, 2003.

PESCE, C. Oleaginosas da Amazônia. **Revista da Veterinária.** Belém, 1941.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: na overview. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.16, p. 1313-1330. Rio de Janeiro, 2005.

REIS, J. M. **Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares.** 2004. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2004.

REIS, J. M. **Síntese e caracterização dos hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas.** 2009. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal da São Paulo. Ribeirão Preto, 2009.

ROSSI, L.P; COSTA NETO, P. R. Utilização do Biodiesel de óleo de fritura em motores de combustão interna. Estudo de Caso: Transporte Coletivo na Cidade de Curitiba. In: ABCM-ENCIT, 7, 1998, **Resumo...** Rio de Janeiro, nov. 1998.

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

SHUMAKER, J. L.; CROFCHECK, C.; TACKETT, S. A.; SANTILLAN JIMENEZ, E.; MORGAN, T.; JI, Y.; CROCKER, M.; TOOPS, T. J. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 82, p. 120-130, 2008.

SILVA, C.C.C.M. **Produção de Biodiesel a partir do óleo de soja utilizando hidrotalcita como catalisador**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SILVA, C. R. Sabonetes biomiméticos com ativos da Amazônia. **Cosmetics e Toiletries**, 5(15): p. 66-71. 2003. Disponível em:< http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0044-59672007000400005&script=sci_arttext>. Acesso em: 12 ago. 2010.

SILVA, M.J; AUGUSTI, R.; SILVA, K. A.; ROBLES-DUTNHEFNER, P. Esterificação de ácidos graxos em fase líquida catalisada pelo heteropoliácido. H3PW12O40 em Sistemas homogêneos. **Revista Biodiesel**. 2005.

SOLDI, R. A. **Estudo de catalisadores heterogêneos ácidos na metanólise do óleo de soja**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica)-Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**, 7ª Edição. Rio de Janeiro, LTC, v. 1, 2001.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n.4, p. 111-133, 2000.

TAPANES, N.O. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (Jatropha Curcas Lin): Estudo teórico e experimental**. 2008. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

XIE, W.; HUANG, X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. **Catalysis Letters**, v. 107, n. 12, p. 53-59. 2006.

Anexos

ANEXO I:

Caracterização Física das amêndoas de Murumuru:

Sementes (nº)	Comprimento (cm)	Diâmetro (cm)	Perfil (cm)	Massa (g)
1	3,10	1,79	1,98	4,10
2	3,01	1,92	1,48	3,08
3	3,33	1,50	1,12	3,08
4	2,30	2,03	1,81	4,05
5	3,00	1,93	1,41	4,20
6	3,46	1,57	1,10	3,16
7	2,97	1,66	1,51	3,71
8	3,16	1,17	0,94	2,02
9	3,12	1,68	1,10	2,90
10	2,75	1,50	1,19	2,73
11	3,39	1,99	1,80	5,67
12	2,75	1,56	1,38	2,72
13	3,39	1,63	1,19	3,23
14	3,26	1,81	1,43	3,83
15	2,59	1,89	1,53	4,08
16	3,39	1,56	1,25	3,27
17	3,22	1,49	1,04	2,73
18	2,79	1,80	1,46	3,74
19	2,60	1,73	1,36	2,64
20	2,85	1,60	1,29	3,10
21	2,41	1,61	1,25	2,58
22	2,89	1,94	1,62	4,38
23	2,48	1,58	1,47	2,96
24	2,43	1,69	1,33	2,77
25	3,80	1,51	1,16	4,15
26	3,60	1,56	1,60	3,64
27	2,80	1,91	1,53	3,86
28	3,44	1,85	1,17	3,52
29	2,73	1,76	1,46	3,17
30	3,33	1,31	1,22	3,01
31	3,57	1,59	1,18	3,19
32	2,44	1,67	1,53	3,11
33	2,29	1,63	1,23	2,63
34	3,00	2,61	1,03	3,04
35	2,93	2,26	1,86	5,44
36	2,74	1,48	1,33	2,79
37	3,10	1,94	0,80	2,29
38	3,81	1,83	1,00	3,70

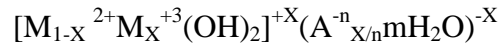
39	3,42	1,44	1,00	2,89
40	2,60	1,86	1,85	4,61
41	2,92	1,50	1,19	3,07
42	2,93	1,39	1,50	3,29
43	3,40	1,37	1,33	2,78
44	2,78	1,66	1,17	3,01
45	2,60	1,80	1,39	3,35
46	2,86	1,75	1,12	2,97
47	2,90	1,75	1,46	3,12
48	2,47	1,53	1,49	2,45
49	2,96	1,96	1,81	5,07
50	2,68	1,60	1,22	2,94
51	1,97	1,64	0,90	2,65
52	2,83	1,58	1,12	2,68
53	2,97	1,50	1,14	2,51
54	2,79	1,80	1,68	4,08
55	3,15	1,72	1,25	3,25
56	2,47	1,40	1,29	2,54
57	2,59	1,84	1,73	3,53
58	2,13	1,92	1,71	3,67
59	2,26	1,66	1,23	2,48
60	2,91	1,53	1,53	3,01
61	3,71	1,51	1,05	2,73
62	1,49	1,68	1,54	2,79
63	2,54	1,60	1,49	2,79
64	1,90	1,70	1,35	3,49
65	2,32	1,59	1,31	2,28
66	2,70	1,61	1,37	3,07
67	2,19	1,84	1,68	3,45
68	2,94	1,50	1,07	2,44
69	2,70	1,82	1,45	3,54
70	2,45	1,69	1,07	2,44
71	2,80	1,80	1,19	3,25
72	2,86	1,60	1,29	2,73
73	2,33	2,02	1,77	3,96
74	2,41	2,69	1,54	3,04
75	3,22	1,58	1,30	2,46
76	2,70	2,62	2,47	3,00
77	2,98	2,33	1,07	2,25
78	2,50	1,70	1,53	2,78
79	2,34	1,70	1,53	3,17
80	2,60	2,66	1,17	2,67
81	2,68	1,33	1,25	2,75
82	1,81	1,49	1,35	2,77
83	2,72	1,50	1,53	2,78
84	2,34	1,70	1,47	2,82

85	2,45	1,83	1,30	2,97
86	2,97	1,63	1,24	2,68
87	3,16	1,82	1,11	3,33
88	2,92	2,56	2,26	2,51
89	2,20	1,30	1,12	1,48
90	2,40	1,65	1,42	2,72
91	3,20	1,45	1,12	2,69
92	3,24	1,38	1,00	2,24
93	3,11	1,50	1,07	2,39
94	3,24	1,50	1,22	3,09
95	3,47	1,36	1,13	2,66
96	2,42	2,36	1,74	4,21
97	2,32	1,79	1,49	3,15
98	1,43	1,59	1,31	2,53
99	2,39	1,70	1,14	2,52
100	2,25	1,64	1,49	2,92

ANEXO II:

Cálculos para Preparação do Catalisador:

A fórmula Geral da hidrotalcita segundo Cavani, Trifiró e Vaccari (1991) é:



Considerando:

$$x = M^{3+}/M^{2+} + M^{+3}$$

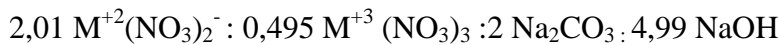
$$M^{+2} + M^{+3} = 1,5M$$



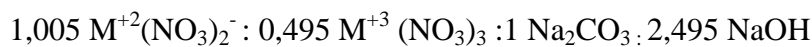
Para $x=0,33$

$$0,33 (M^{+2} + M^{+3}) = M^{+3} \rightarrow 0,33(3-t+t) = t \rightarrow t=0,99$$

Logo :



Simplificando



Convertendo para gramas

$$Al = 0,495 \times 375 = 185,63 \text{g/l} \rightarrow 46,40 \text{g/250ml}$$

$$Mg = 2,01 \times 256 = 514,56 \text{g/l} \rightarrow 128,64 \text{g/250ml}$$

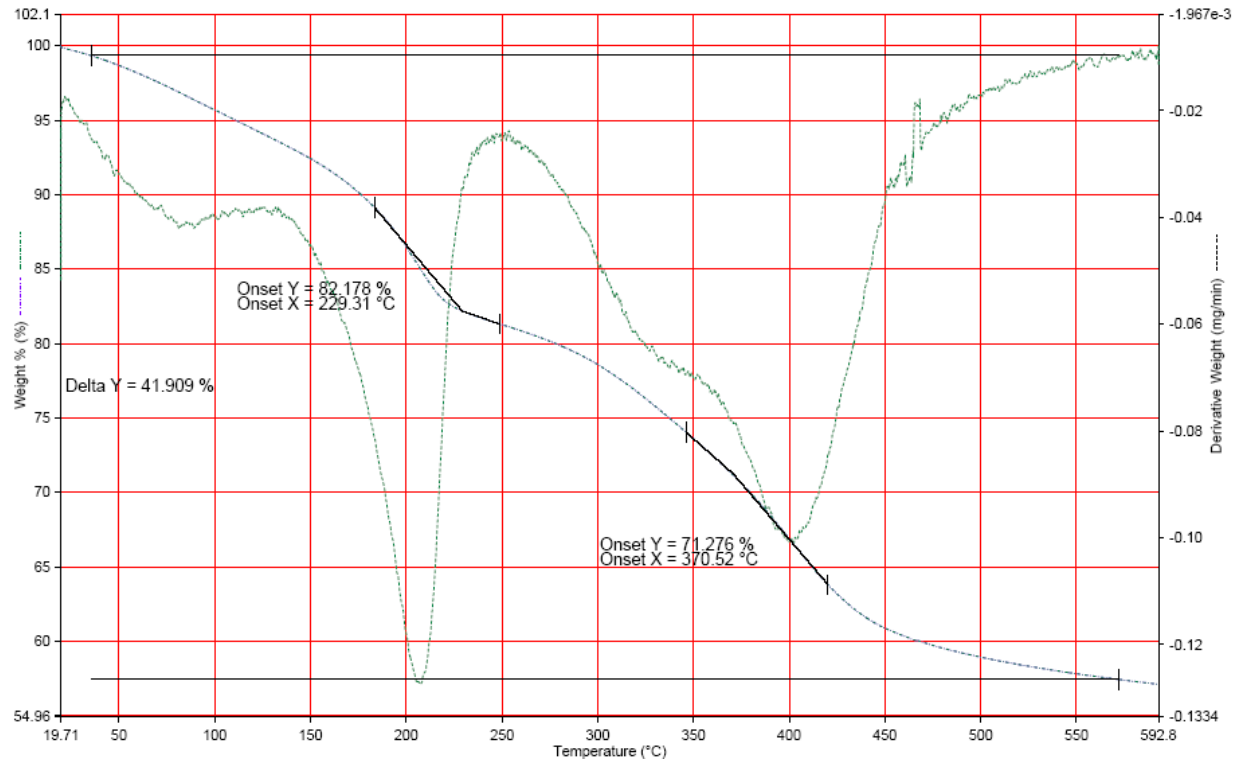
$$Na_2CO_3 = 1 \times 106 \rightarrow 106 \text{g/l} \rightarrow 26,5 \text{g/250ml}$$

$$NaOH = 2,495 \times 40 = 99,8 \text{g/l} \rightarrow 24,95 \text{g/250ml}$$

ANEXOS III:

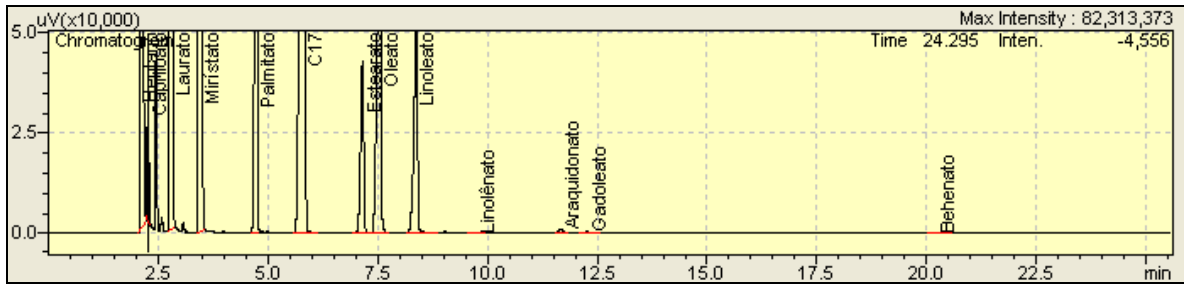
Gráficos da análise de DTG

Hidrotalcita 0,33



ANEXO IV:

Perfil cromatográfico do biodiesel de murumuru



2.252	Capriloato	0.9792
2.793	Laurato	49.3407
3.468	Mirístato	31.2136
4.725	Palmitato	6.6784
7.143	Estearato	2.2254
7.538	Oleato	6.0994
8.365	Linoleato	3.3192
9.720	Linolênato	0.0144
11.673	Araquidonato	0.0722
12.271	Gadoleato	0.0253
20.215	Behenato	0.0323

ANEXO V:

Tabela com os resultados do glicerol enzimático

METANO L	ABS 500 nm	GLICERO L (PPM)	GT (ppm)	GT (%)	CONVERSÃ O (%)
05 minutos	0,495	370,7	37069,2	3,71	73,12
10 minutos	0,428	319,6	31957,7	3,20	76,81
15 minutos	0,406	302,3	30226,9	3,02	78,12
20 minutos	0,344	254,6	25457,7	2,55	81,52
25 minutos	0,322	237,5	23746,2	2,37	82,83
30 minutos	0,220	159,0	15900,0	1,59	88,48
40 minutos	0,160	113,3	11330,8	1,13	91,81
50 minutos	0,142	99,2	9923,1	0,99	92,83
60 minutos	0,123	84,6	8461,5	0,85	93,84

ETANOL	ABS 500 nm	GLICERO L (PPM)	GT (ppm)	GT (%)	CONVERSÃ O (%)
05 minutos	0,772	583,8	58384,6	5,84	57,68
10 minutos	0,720	543,8	54384,6	5,44	60,58
15 minutos	0,630	474,6	47461,5	4,75	65,58
20 minutos	0,624	470,0	47000,0	4,70	65,94
25 minutos	0,490	366,9	36692,3	3,67	73,41
30 minutos	0,489	366,2	36615,4	3,66	73,48
40 minutos	0,446	333,1	33307,7	3,33	75,87
50 minutos	0,401	298,5	29846,2	2,98	78,41
60 minutos	0,376	279,2	27923,1	2,79	79,78

ANEXO VI:

Modelos Testados desenvolvidos por TAPANES (2008)

Etapa controladora	Mecanismo de Eley Rideal	Mecanismo LHHW
Reação Química	<p>Modelo 1:</p> $k_1 = k K_B C_{B_0}$ $k_2 = -k K_B (C_{A_0} + C_{B_0})$ $k_3 = k K_B C_{A_0} (1-1/K)$ $k_4 = (1+K_B C_{B_0})^2$ $k_5 = 2C_{A_0} (1+K_B C_{B_0}) (K_R+K_S-K_B)$ $k_6 = C_{A_0}^2 (K_R+K_S-K_B)^2$	<p>Modelo 4:</p> $k_1 = k_B K_A K_B C_{B_0}$ $k_2 = -k K_A K_B (C_{A_0} + C_{B_0})$ $k_3 = k K_A K_B C_{A_0} (1-1/K)$ $k_4 = (1+K_A C_{A_0} + K_B C_{B_0})^2$ $k_5 = 2C_{A_0} (1+K_A C_{A_0} + K_B C_{B_0}) (K_R + K_S - K_A - K_B)$ $k_6 = C_{A_0}^2 (K_R + K_S + K_A + K_B)^2$
Adsorção de B	<p>Modelo 2:</p> $k_1 = k_B K C_{B_0}$ $k_2 = -k_B (C_{A_0} + C_{B_0})$ $k_3 = k_B C_{A_0} (K-1)$ $k_4 = K$ $k_5 = K(K_R C_{A_0} + K_S C_{A_0} - 1)$ $k_6 = C_{A_0} (K_B - K K_R - K K_S)$	<p>Modelo 5:</p> $k_1 = k_B K C_{B_0}$ $k_2 = -k_B K (C_{A_0} + C_{B_0})$ $k_3 = k_B C_{A_0} (K-1)$ $k_4 = K C_{A_0} (1+K_A C_{A_0})$ $k_5 = K C_{A_0} (K_R C_{A_0} + K_S C_{A_0} - K - 2K_A C_{A_0})$ $k_6 = C_{A_0}^2 (K_B + K K_A - K K_R - K K_S)$
Dessorção de S	<p>Modelo 3:</p> $k_1 = k_S K C_{B_0}$ $k_2 = -k_S (C_{A_0} + C_{B_0})$ $k_3 = k_S C_{A_0} (K-1)$ $k_4 = K K_S C_{B_0}$ $k_5 = 1 + K_B C_{B_0} - K K_S (C_{A_0} + C_{B_0})$ $k_6 = C_{A_0} (K K_S - K_B)$	<p>Modelo 6:</p> $k_1 = k_S K C_{B_0}$ $k_2 = -k_S K (C_{A_0} + C_{B_0})$ $k_3 = k_S C_{A_0} (K-1)$ $k_4 = K K_S C_{A_0} C_{B_0}$ $k_5 = C_{A_0} (1 + K_A C_{A_0} + K_B C_{B_0} - K K_S (C_{A_0} + C_{B_0}))$ $k_6 = C_{A_0}^2 (K_R K K_S - K_A - K_B)$

ANEXO VII:

Modelos Testados por Gonçalves (2007)

Caso	Etapa controladora	Reação Reversível?	Considera a concentração inicial dos produtos?	Qual reagente adsorvido?	Há dissociação?	Constantes
1	reação	não	sim	ambos	Não	$K_1 = k_A \cdot K_B \cdot C_{B0}$ $K_2 = -k_A \cdot K_B \cdot (C_{A0} + C_{B0})$ $K_3 = k_A \cdot K_B \cdot C_{A0}$ $K_4 = 1 + (K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0})^4$ $K_5 = 2 \cdot (1 + (K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0})^2) \cdot C_{A0} \cdot (-K_A - K_B + K_C + K_D)$ $K_6 = C_{A0}^2 \cdot (-K_A - K_B + K_C + K_D)^2$
	Equação diferencial		Equação integral			
$r = k \cdot C_{AS} \cdot C_{BS}$	$\frac{dX_A}{dt} = \frac{K_4 + K_5 \cdot X_A + K_6 \cdot X_A^2}{K_1 + K_2 \cdot X_A + K_3 \cdot X_A^2}$					
2	reação	não	não	ambos	Não	$K_1 = k_A \cdot K_B \cdot C_{B0}$ $K_2 = -k_A \cdot K_B \cdot (C_{A0} + C_{B0})$ $K_3 = k_A \cdot K_B \cdot C_{A0}$ $K_4 = 1 + (K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0})^4$ $K_5 = 2 \cdot (1 + K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0})^2 \cdot C_{A0} \cdot (-K_A - K_B)$ $K_6 = C_{A0}^2 \cdot (-K_A - K_B)^2$
	Equação diferencial		Equação integral			
$r = k \cdot C_{AS} \cdot C_{BS}$	$\frac{dX_A}{dt} = \frac{K_4 + K_5 \cdot X_A + K_6 \cdot X_A^2}{K_1 + K_2 \cdot X_A + K_3 \cdot X_A^2}$					
3	reação	sim	sim	ambos	Não	$K_3 = k_A \cdot K_B \cdot C_{A0} - k' \cdot K_C \cdot K_D \cdot C_{A0}$ $K_4 = 1 + (K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0})^4$ $K_5 = 2 \cdot (1 + (K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0})^2) \cdot C_{A0} \cdot (-K_A - K_B + K_C + K_D)$ $K_6 = C_{A0}^2 \cdot (-K_A - K_B + K_C + K_D)^2$
	Equação diferencial		Equação integral			
$r = k \cdot C_{AS} \cdot C_{BS} - k' \cdot C_{CS} \cdot C_{DS}$	$\frac{dX_A}{dt} = \frac{K_4 + K_5 \cdot X_A + K_6 \cdot X_A^2}{K_1 + K_2 \cdot X_A + K_3 \cdot X_A^2}$					

Caso	Etapa controladora	Reação Reversível?	Considera a concentração inicial dos produtos?	Qual reagente adsorvido?	Há dissociação?	Constantes
4	reação	não	não	ácido	Não	$K_1 = k \cdot K_A$ $K_2 = 1 + K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0}$ $K_3 = C_{A0} \cdot (-K_A - K_B + K_C + K_D)$ Para a equação reduzida: $K_1 = \frac{C_{A0} \cdot (-K_A - K_B + K_C + K_D)}{k \cdot K_A}$ $K_2 = \frac{-1}{k \cdot K_A}$ $K_3 = (1 + K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0})$ $[C_{A0} \cdot (-K_A - K_B + K_C + K_D)]$
	Equação diferencial	Equação integral				
	$dt = \frac{K_2 + K_3 \cdot X_A}{K_1 - K_1 \cdot X_A} dX_A$	$\frac{K_3 X}{K_1} - \frac{\ln(X-1) K_2}{K_1} - \frac{\ln(X-1) K_3}{K_1} \rightarrow \text{Reduzida: } K_1 X - K_3 \ln [K_3 \cdot (X-1)^2]$				
5	reação	sim	sim	ácido	Não	$K_1 = k \cdot K_A$ $K_2 = -k \cdot K_A - k' \cdot K_C$ $K_3 = 1 + (K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0})$ $K_4 = C_{A0} \cdot (-K_A - K_B + K_C + K_D)$
	Equação diferencial	Equação integral				
	$dt = \frac{(K_3 + K_4 \cdot X_A)}{(K_1 + K_2 \cdot X_A)} dX_A$	$\frac{K_4 X}{K_2} + \frac{\ln(K_1 + K_2 X) K_3}{K_2} - \frac{\ln(K_1 + K_2 X) K_1 K_4}{K_2^2}$				
6	reação	não	sim	ácido	Não	$K_1 = K \cdot K_A + K \cdot K_A \cdot (C_{B0}/C_{A0})$ $K_2 = -2 \cdot K \cdot K_A$ $K_3 = 1 + K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0}$ $K_4 = C_{A0} \cdot (-K_A - K_B + K_C + K_D)$
	Equação diferencial	Equação integral				
	$dt = \frac{(K_3 + K_4 \cdot X_A)}{(K_1 + K_2 \cdot X_A)} dX_A$	$\frac{K_4 X}{K_2} + \frac{\ln(K_1 + K_2 X) K_3}{K_2} - \frac{\ln(K_1 + K_2 X) K_1 K_4}{K_2^2}$				
7	reação	não	não	ácido	Não	$K_1 = K \cdot K_A + K \cdot K_A \cdot (C_{B0}/C_{A0})$ $K_2 = -2 \cdot K \cdot K_A$ $K_3 = 1 + K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0}$ $K_4 = C_{A0} \cdot (-K_A - K_B)$
	Equação diferencial	Equação integral				
	$dt = \frac{(K_3 + K_4 \cdot X_A)}{(K_1 + K_2 \cdot X_A)} dX_A$	$\frac{K_4 X}{K_2} + \frac{\ln(K_1 + K_2 X) K_3}{K_2} - \frac{\ln(K_1 + K_2 X) K_1 K_4}{K_2^2}$				

Caso	Etapa controladora	Reação Reversível?	Considera a concentração inicial dos produtos?	Qual reagente adsorvido?	Há dissociação?	Constantes
8	reação	sim	sim	ácido	Não	$K_1 = k_A \cdot C_{A0}$ $K_2 = -k_A \cdot (C_{B0} + C_{A0})$ $K_3 = k_A \cdot C_{A0} - k' \cdot K_C \cdot C_{A0}$ $K_4 = 1 + (K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0})$ $K_5 = C_{A0} \cdot (-K_A - K_B + K_C + K_D)$
	Equação diferencial		Equação integral			
$r = k_A \cdot C_A \cdot C_B - k' \cdot C_C \cdot C_D$	$dt = \frac{K_4 + K_5 X_A}{K_1 + K_2 X_A + K_3 X_A^2} dX_A$	$\frac{1}{2} \frac{K_5 \ln(K_1 + K_2 X + K_3 X^2)}{K_3} + \frac{2 \arctan\left(\frac{K_2 + 2 K_3 X}{\sqrt{4 K_1 K_3 - K_2^2}}\right) K_4}{\sqrt{4 K_1 K_3 - K_2^2}}$ $- \frac{\arctan\left(\frac{K_2 + 2 K_3 X}{\sqrt{4 K_1 K_3 - K_2^2}}\right) K_5 K_2}{\sqrt{4 K_1 K_3 - K_2^2} K_3}$				
9	adsorção	não	sim	ácido	Não	$K_1 = K_A$ $K_2 = 1 + K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0}$ $K_3 = C_{A0} \cdot (-K_A - K_B + K_C + K_D)$ Para a equação reduzida: $K_1 = -\frac{C_{A0} \cdot (-K_A - K_B + K_C + K_D)}{K_A}$ $K_2 = \frac{-1}{K_A}$ $K_3 = (1 + K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0})$ $[C_{A0} \cdot (-K_A - K_B + K_C + K_D)]$
	Equação diferencial		Equação integral			
$r = k_A \cdot C_A$	$dt = \frac{K_2 + K_3 X_A}{(K_1 - K_1 X_A)} dX_A$	$-\frac{K_3 X}{K_1} - \frac{\ln(X-1) K_2}{K_1} - \frac{\ln(X-1) K_3}{K_1} \xrightarrow{\text{Reduzida:}} K_1 X - K_3 \ln[K_3 \cdot (X-1)^2]$				
10	adsorção	não	não	ácido	Não	$K_1 = K_A$ $K_2 = 1 + (K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0})$ $K_3 = C_{A0} \cdot (-K_A - K_B)$ $K_1 = -\frac{K_3}{K_1} = -\frac{C_{A0} \cdot (-K_A - K_B)}{K_A}$ $K_2 = \frac{-1}{K_A}$ $K_3 = (1 + K_A \cdot C_{A0} + K_B \cdot C_{B0})$ $[C_{A0} \cdot (-K_A - K_B)]$
	Equação diferencial		Equação integral			
$r = k_A \cdot C_A$	$dt = \frac{K_2 + K_3 X_A}{(K_1 - K_1 X_A)} dX_A$	$-\frac{K_3 X}{K_1} - \frac{\ln(X-1) K_2}{K_1} - \frac{\ln(X-1) K_3}{K_1} \xrightarrow{\text{Reduzida:}} K_1 X - K_3 \ln[K_3 \cdot (X-1)^2]$				