



UnB

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Processo para extração de material graxo de
resíduos agroindustriais com produção
simultânea de biodiesel via catálise heterogênea**

MUNIQUE GONÇALVES GUIMARÃES

ORIENTADORA: PROF^a. Dra. GRACE FERREIRA GHESTI

CO-ORIENTADOR: PROF. Dr. JULIO LEMOS DE MACEDO

Brasília, DF

2017

Processo para extração de material graxo de resíduos agroindustriais com produção simultânea de biodiesel via catálise heterogênea

MUNIQUE GONÇALVES GUIMARÃES

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de Brasília como
parte do requisito para obtenção do título
de Mestre em Química.

ORIENTADORA: PROF^a. Dra. GRACE FERREIRA GHESTI

CO-ORIENTADOR: PROF. Dr. JULIO LEMOS DE MACEDO

Brasília DF

2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Munike Gonçalves Guimarães**, matrícula nº **15/0170564**, intitulada “***Processo para Extração de Material Graxo de Resíduos Agroindustriais com Produção Simultânea de Biodiesel via Catálise Heterogênea***”, apresentada no Auditório do Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília (CDT/UnB) em 24 de Fevereiro de 2017.

Prof^a. Dr^a. Grace Ferreira Ghesti
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof^a. Dr^a. Cláudia Cristina Gatto
Membro Titular (IQ/UnB)

Dr^a. Luciana Diniz Borges
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof^a. Dr^a. Patrícia Regina Sobral Braga
Membro Suplente (FGA/UnB)

Em 24 de fevereiro de 2017.

“Aqui no entanto nós não olhamos para trás por muito tempo,
Nós continuamos seguindo em frente, abrindo novas portas e fazendo coisas novas,
Porque somos curiosos...e a curiosidade continua nos conduzindo por novos caminhos.”

Walt Disney

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus e a Nossa Senhora por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades desde o início até o último dia de mestrado.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração que me deram a oportunidade e confiança de fazer este curso.

A minha orientadora Grace que só tenho a lhe agradecer por primeiramente ter me aceitado como sua aluna de PIBIC em 2012, depois veio o estágio (acho que nunca serei capaz de agradecer e nem de recompensar tudo que ela fez por mim nesse estágio....o que professor nenhum teria feito), depois o TCC e agora o mestrado!!! Sim... com a maior certeza do mundo posso dizer que tenho a melhor professora e amiga do mundo!!. Obrigada por me acompanhar nessa caminhada da universidade, por toda disposição, paciência, broncas, conversas, amizade...e só posso dizer: MUITO OBRIGADA!!

Ao meu co-orientador Julio, que teve toda paciência, disposição e ensinamentos a me proporcionar e a única palavra que define o meu sentimento por você é gratidão!! Eu não teria conseguido sem você!

Aos meus amigos de caminhada Carol, William, Túlio, Aninha, Juliene, Rômulo, Amandinha, Nádia, Lô, Belinha, Rafa, Vivi, Mateus, Mari, Carlos, Artur, Matheus, Adilson, Ito, Jessica, Lilica, Elon, Lu e Rayssa e a todos aqueles que estiveram comigo me ajudando, me apoiando e me ensinando.

Aos BROmigos, por todas as reuniões e diversão que me proporcionaram na hora em que eu estava mais estressada. Em especial, ao Luiz, Kleiton, Thomas e Matheus por me mostrarem a amizade mais pura e verdadeira!

Aos “condições” por todas as reuniões noturnas, em que compartilhamos experiências. Em especial, ao Rick... meu “amigonetudo” que um dia falou as seguintes frases: “Porque sonhar pequeno, se sonhar grande dá o mesmo trabalho?” e “se for pra desistir, desista de ser fraco”! Obrigada por me mostrar que são nos pequenos detalhes que a vida é mais simples!

A minha tia Vivian e minha avó Floracy por rezarem tanto pra mim e nunca esquecerem de mim, mesmo elas estando tão longe.

Aos meus pais, Marcos e Vera, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

À empresa Empório do Cerrado por ter fornecido seus resíduos para a pesquisa, o meu muito obrigada!

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

Resumo

O uso contínuo de fontes de energias não renováveis e seu impacto associado a diversos fatores, como: preocupações ambientais, escassez das reservas de petróleo bruto e rápido crescimento industrial tem incentivado a comunidade científica a pesquisar processos de transição entre o uso de energias não renováveis e renováveis visando sua substituição. A preocupação com o meio ambiente leva à viabilização de projetos de sustentabilidade do sistema de produção industrial, no qual a geração de resíduos agroindustriais é um dos maiores problemas advindos das atividades agrícolas. Neste contexto, este trabalho visa à utilização de novos catalisadores heterogêneos aplicados a produção de biodiesel, a partir da utilização de resíduos oleaginosos agroindustriais e adaptados ao tipo de cultura de cada região. Diante do exposto, uma nova metodologia de produção de biodiesel foi proposta a fim de agregar operações unitárias reduzindo resíduos e custos operacionais. Assim, a biomassa residual escolhida foi o caroço de pequi oriundo da região Centro-oeste do Brasil. Devido ao alto índice de acidez apresentado pelo material graxo extraído do caroço de pequi ($13,8 \text{ mg KOH g}^{-1}$ óleo), foi realizado um estudo da aplicação de resinas catiônicas, tanto em sua forma protônica como impregnada com espécies de Zr em reações de transesterificação/esterificação. Essa resina foi caracterizada por diversas técnicas e observou-se que através das análises elementares de CHN/FRX/EDX, a densidade de sítios $-\text{SO}_3\text{H}$ na resina protônica anidra ($5,16 \text{ mmol g}^{-1}$) é superior à resina impregnada com zircônio ($3,20 \text{ mmol g}^{-1}$) e a análise termogravimétrica (TG/DTG) mostrou que a estabilidade térmica da resina sulfonada é limitada pela presença de grupo sulfônico e pela resistência térmica do material polimérico. Diante do exposto, as resinas foram empregadas em reações esterificação/transesterificação e foi obtido conversões superiores a 87%. Para a nova tecnologia proposta, a conversão obtida foi de 64,9%, o que requer aprimoramento para torná-la viável. Sendo assim, os materiais preparados apresentarão grande potencial para aplicação em produção industrial de biodiesel e ainda respeitam os preceitos da química verde no que tange à sustentabilidade, ao reuso e ao reaproveitamento de biomassa residual.

Palavras-chave: resina protônica, catálise heterogênea, material graxo do caroço de pequi, esterificação/transesterificação, zircônio.

Abstract

The continued use of non-renewable energy sources and their impact associated with a number of factors, such as: environmental concerns, shortages of crude oil reserves and rapid industrial growth have encouraged the scientific community to investigate transition processes between the use of non-renewable energies and renewable a view to its replacement. The concern with the environment leads to the viability of sustainability projects of the industrial production system, in which the generation of agro-industrial waste is one of the major problems arising from agricultural activities. In this context, this work aims at the use of new heterogeneous catalysts applied to the production of biodiesel, from the use of agro-industrial oleaginous residues and adapted to the type of culture of each region. In view of the above, a new biodiesel production methodology was proposed in order to aggregate unit operations reducing waste and operational costs. Thus, the residual biomass chosen was pequi seed from the Central-West region of Brazil. Due to the high acidity index presented by the fatty material extracted from the pequi core (13.8 mg KOH g⁻¹ oil), a study of the application of cationic resins, both in its proton form and impregnated with Zr species in reactions Transesterification / esterification. This resin was characterized by several techniques and it was observed that by elemental analysis of CHN/FRX/EDX, the density of sites -SO₃H in the anhydrous proton resin (5.16 mmol g⁻¹) is higher than the resin impregnated with zirconium (3.20 mmol g⁻¹) and thermogravimetric analysis (TG/DTG) showed that the thermal stability of the sulfonated resin is limited by the presence of sulfonic group and the thermal resistance of the polymeric material. In view of the above, the resins were used in esterification/transesterification reactions and conversions higher than 87% were obtained. For the proposed new technology, the conversion achieved was 64.9%, which requires improvement to make it viable. Therefore, the prepared materials will present great potential for application in industrial production of biodiesel and still respect the precepts of green chemistry with respect to the sustainability, reuse and reutilization of residual biomass.

Keywords: Proton resin, heterogeneous catalysis, pequi core fatty material, esterification/transesterification, zirconium.

Sumário

Resumo	vi
Abstract	vii
Sumário	viii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos	x
Lista de Tabelas	xi
Lista de Figuras	xii
Introdução e Objetivos	1
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. Biodiesel	3
1.2. Matéria-prima	5
1.3. Processo Produtivo de Biodiesel	6
1.3.1. Processo de produção de biodiesel por catálise homogênea	6
1.3.2. Processo de produção de biodiesel por catálise heterogênea	9
1.4. Métodos industriais de extração de material graxo	11
1.4.1. Processo simultâneo de extração e produção de biodiesel	12
1.5. Catalisadores para produção de biodiesel	13
1.6. Resina de troca-iônica (RTI)	14
1.6.1. Estrutura e Química de RTI	14
1.6.2. Síntese de RTI	16
1.6.3. Classificação das RTI	18
1.6.4. Aplicações	20
1.7. Objetivos	21
1.7.1. Gerais	21
1.7.2. Específicos	21
Parte experimental	22
2. EXPERIMENTAL	23
2.1. Materiais	23
2.2. Origem do caroço de pequi	23
2.3. Amostragem e preparação das amostras do caroço de pequi	24
2.4. Técnicas de caracterização do material graxo do caroço de pequi.....	24
2.4.1. Teor de extratíveis	24
2.4.2. Teor de umidade	25
2.4.3. Índice de acidez.....	25
2.4.4. Cromatografia gasosa acoplada a um espectrofotômetro de massas (CG-EM)	26
2.5. Preparação do catalisador	26
2.6. Técnicas de caracterização do catalisador	27
2.6.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV).....	27
2.6.2. Fluorescência de Raios X (FRX/EDX)	27
2.6.3. Análise Elementar (CHN).....	28
2.6.4. Análises Térmicas (TG/DTG).....	28
2.7. Testes catalíticos.....	28

2.7.1. Reações de esterificação/transesterificação pelo método convencional	28
2.7.2. Reações de esterificação/transesterificação pelo método ambientalmente amigável	30
2.8. Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H (RMN de ¹ H)	32
Resultados e Discussões	33
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
3.1. Caracterização do material graxo de pequi	34
3.1.1. Teor de extratíveis	34
3.1.2. Composição do material graxo de caroço de pequi	34
3.1.3. Teor de umidade	36
3.1.4. Índice de acidez	36
3.2. Caracterização da Resina Protônica	37
3.2.1. Mecanismo de troca iônica	38
3.2.2. Análise Elementar (CHN, FRX/EDX) e Análise Termogravimétrica (TG)	39
3.2.3. Espectroscopia de Infravermelho	40
3.2.4. Análises térmicas (TG/DTG)	42
3.3. Variáveis que influenciam no processo de transesterificação/esterificação no método convencional	43
3.3.1. Tipo de álcool/quantidade de catalisador	44
3.3.2. Temperatura	46
3.3.3. Relação mássica material graxo/ álcool	46
3.4. Reações de esterificação/transesterificação pelo método ambientalmente amigável	47
3.5. Reuso da resina após aplicação no novo processo	48
Conclusões e Perspectivas	51
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	52
Referências	54
REFERÊNCIAS	55
Anexos	66
Apêndice	72

Lista de Abreviaturas e Acrônimos (Ordem alfabética)

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGLs	Ácidos graxos livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	American Oil Chemists' Society (Sociedade Americana de Oleoquímica)
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CNPE	Conselho Nacional de Políticas Energéticas
DOU	Diário Oficial da União
DTG	Termogravimetria derivada
DVB	Divenilbenzeno
EE	Ésteres etílicos
EM	Ésteres metílicos
FRX/EDX	Fluorescência de raios X por energia dispersiva
GEE	Gases de efeito estufa
h	Horas
IFP	Instituto Francês de Petróleo
IV	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
m/m	Razão mássica
min	Minutos
NBR	Norma Brasileira
RMN de ¹ H	Ressonância magnética nuclear de ¹ H
RP	Resina protônica
RPZr	Resina protônica impregnada com zircônio
RTA	Resina de troca aniônica
RTC	Resina de troca catiônica
RTI	Resina de troca-iônica
s	Segundos
TAG	Triacilglicerídeos
TAPPI	Technical association of the pulp and paper industry (Associação técnica da indústria de celulose e papel)
TG	Termogravimetria
ton.	Tonelada
v/v	Razão volumétrica

Lista de Tabelas

Tabela 1. Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em julho de 2016.....	5
Tabela 2. Comparação de diferentes tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel.	13
Tabela 3. Porcentagem do material graxo extraído com diferentes proporções.	34
Tabela 4. Composição em ácidos graxos do caroço de pequi (% m/m) em diferentes proporções de etanol e hexano.	35
Tabela 5. Composição segundo dados da literatura para o material graxo de caroço de pequi.	35
Tabela 6. Índice de acidez do material graxo do caroço de pequi e de outras biomassas para comparação.	36
Tabela 7. Análise elementar da resina protônica.....	39
Tabela 8. Análise elementar da resina impregnada com espécies de Zr.....	40
Tabela 9. Principais bandas de IV para a RP e RPZr.....	41
Tabela 10. Valores de perda percentual de massa no TG para a RP e RPZr.	42
Tabela 11. Conversão em ésteres a temperatura de 100 °C, proporção 1:6 (material graxo/álcool) e variando a quantidade de catalisadores.	45
Tabela 12. Conversão em ésteres etílicos a temperatura de 80 °C, proporção 1:6 (material graxo/álcool) e variando a quantidade de catalisadores.	46
Tabela 13. Conversão em ésteres etílicos à temperatura de 100 °C, (material graxo/álcool), 25% (m/m) catalisador e variando as proporções 1:6, 1:9 e 1:15.	47
Tabela 14. Reação de transesterificação/ esterificação simultânea no sistema de <i>Soxhlet</i>	48
Tabela 15. Análise elementar da resina após a utilização no processo e o seu reuso.	49
Tabela 16. Valores de perda percentual de massa no TG para a RPZr e RPZr 3°Ciclo.	49

Lista de Figuras

Figura 1. Estruturas representativas do (a) diesel, (b) óleo de soja e (c) biodiesel (R' = EtOH ou MetOH). ¹⁹	3
Figura 2. Mecanismo de transesterificação catalisada por base.	7
Figura 3. Mecanismo da transesterificação catalisada por ácido.....	8
Figura 4. Fluxograma simplificada do processo heterogêneo, Esterfip-H TM . ⁵⁸⁻⁵⁹	10
Figura 5. Mecanismo de reação de esterificação.....	10
Figura 6. Mecanismo de transesterificação/esterificação simultânea utilizando resina impregnada com espécies de Zr	11
Figura 7. Pérola típica de uma resina de troca iônica	14
Figura 8. Representação do mecanismo de transferência de massa envolvidos nos processos de troca iônica.....	15
Figura 9. Síntese de RTI por policondensação.	16
Figura 10. Síntese de RTI por poliadição (A) em uma resina de poliestireno e, (B) em uma resina de ácido meta-acrílico.	17
Figura 11. Unidade estrutural básica de uma RTI.....	17
Figura 12. Forte trocador catiônico ácido.	18
Figura 13. Fraco trocador catiônico ácido.	19
Figura 14. Forte trocador aniônico básico.	19
Figura 15. Fraco trocador aniônico básico.	20
Figura 16. Estrutura esquemática de a) resina de troca catiônica forte; b) resina de troca aniônica forte. ...	20
Figura 17. Sistema de extração do material graxo.	24
Figura 18. Procedimento utilizado na síntese da resina protonada.	26
Figura 19. Procedimento utilizado na síntese da resina protônica impregnada com espécies de zircônio.....	27
Figura 20. Processo convencional de obtenção de biodiesel.	29
Figura 21. Sistema reacional utilizado para as reações de esterificação e transesterificação.	30
Figura 22. Novo processo proposta para obtenção de biodiesel.	31
Figura 23. Sistema reacional utilizado para as reações de esterificação e transesterificação para o novo processo.	32
Figura 24. Espectro de infravermelho da (a)RP e (b)RPZr	41
Figura 25. Curvas de TG (—) /DTG(.....) em ar sintético da RP.	43
Figura 26. Curvas de TG (—) /DTG(.....) em ar sintético da RPZr.....	43
Figura 27. Curvas de TG (—) /DTG(.....) em ar sintético da RPZr 3°Ciclo.	50

Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO

O crescente uso de fontes de energias não renováveis tem ocasionado problemas associados a diversos setores, como: meio ambiente, sociedade e economia. O que tem incentivado a comunidade científica a pesquisar soluções a fim de incentivar o uso de energias não renováveis ao uso de fontes de energias renováveis sustentáveis, para sua possível substituição.¹⁻⁴

Segundo a definição da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia.⁵

Os biocombustíveis são reconhecidos por seu potencial de redução dos gases de efeito estufa (GEE), pois os biocombustíveis de origem vegetal possuem a particularidade de que todo o carbono do CO₂ gerado ter sido previamente sintetizado pelos vegetais por meio do processo de “fotossíntese”, de modo que *a priori* se poderia dizer que o balanço é neutro ou até negativo. Eles ainda proporcionam a segurança energética, pois reduzem a dependência de importações de petróleo. Também podem apoiar economicamente o desenvolvimento de novas fontes de renda em áreas rurais, além de ser uma fonte de energia produzida de forma descentralizada, o que colabora para a independência energética e geração de produto.⁶⁻¹¹

No entanto, a sua sustentabilidade e a sua utilização ainda enfrentam graves problemas. Alimento *versus* combustível é um dilema em relação ao risco de desviar terras agrícolas ou culturas para a produção de biocombustíveis em detrimento de abastecimento alimentar causando um impacto nas questões ambientais, sociais e econômicas. Além disso, há impactos frequentemente associados aos biocombustíveis sobre as florestas e pastagens, perda de biodiversidade, devido a grandes campos devastados, escassez de água e poluição, bem como, à qualidade do ar.¹²⁻¹³

Há três diferentes tipos de biocombustíveis:¹⁴

- Biocombustíveis sólidos: proveniente de produtos e resíduos de agricultura (vegetais ou animais), além de resíduos florestais e das indústrias conexas; sobretudo da fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos;
- Biocombustíveis gasosos ou biogás: proveniente dos efluentes agropecuários, agroindustriais e urbanos (lamas de estações de tratamento de efluentes domésticos) e ainda dos aterros de resíduos sólidos urbanos;
- Biocombustíveis líquidos: originados de culturas energéticas como o biodiesel ou éster metílico, que pode ser obtido a partir de óleo e/ou gorduras. Além desse exemplo, cabe destacar o etanol, obtido da fermentação de carboidratos (açúcar, amido e celulose).¹⁵

Os biocombustíveis derivados de fontes de biomassa podem ser classificados em quatro gerações, de acordo com a matéria-prima utilizada. A primeira geração refere-se ao combustível feito a partir de fontes de biomassa comestível, como, soja, canola, milho, cana-de-açúcar, dentre outras. A segunda geração

refere-se a culturas não alimentares, tais como, o pinhão-manso (*Jatropha curcas*) e material lignocelulósico. A terceira geração corresponde ao combustível produzido a partir de biomassa marinha e, por fim, a quarta geração engloba os biocombustíveis produzidos a partir de culturas geneticamente modificadas por meio de tecnologias avançadas.¹⁶

1.1. Biodiesel

Partindo-se de espécies oleaginosas, por meio do processo de extração física e/ou química, é produzida uma substância líquida denominada “óleo bruto”. Quando ele é submetido a um processo de limpeza de impurezas e correção do pH, é gerado o denominado “óleo refinado”, que apresenta uma viscosidade superior à do diesel tradicional, de modo que é necessário submetê-lo a um processo conhecido pelo nome de transesterificação e/ou esterificação, de onde se obtém o denominado “biodiesel”.¹⁸

Por definição, conforme Regulamento Técnico nº 3/2014 da ANP, biodiesel é todo combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal que atenda as especificações contidas neste regulamento.¹⁷ Quando metanol é usado como reagente, será uma mistura de ésteres metílicos (EM), enquanto que, quando o etanol é usado como reagente, a mistura vai ser de ésteres etílicos (EE).¹⁸

Conforme mostrado na Figura 1, a principal diferença entre diesel, biodiesel e o “óleo refinado” se deve à estrutura química. O diesel é composto principalmente por hidrocarbonetos, o biodiesel é representado por um éster etílico ou metílico e o óleo de soja é um triglicerídeo.¹⁹

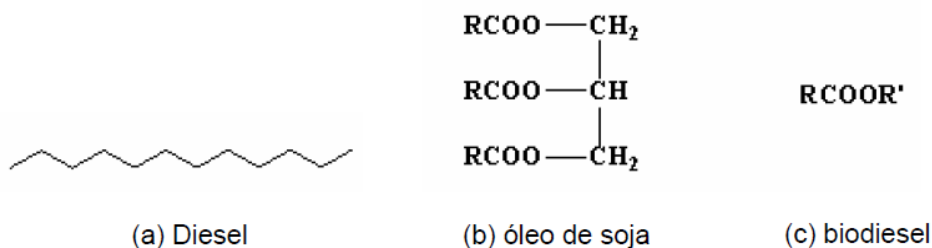


Figura 1. Estruturas representativas do (a) diesel, (b) óleo de soja e (c) biodiesel (R' = EtOH ou MetOH).¹⁹

Como o biodiesel apresenta características similares ao diesel automotivo (*vide* anexos 1 e 2), eles podem ser empregados como substitutos do diesel, aplicados aos veículos a diesel de maneira direta ou em proporções variáveis. Sua utilização nos motores apresenta uma série de vantagens e desvantagens, a saber:

- **Vantagens:**

-Quando misturado o biodiesel ao diesel, a biodegradabilidade do combustível é duas vezes mais rápida do que com diesel puro (atualmente a porcentagem é de 8% (v/v)).¹⁹⁻²³

-O biodiesel melhora a lubricidade dos combustíveis aumentando a vida útil dos motores.¹⁹⁻²³

-As quantidades de emissões poluentes geradas é muito inferior às obtidas com diesel procedentes do petróleo, pois permite o estabelecimento de um ciclo de carbono e quando utilizado na sua forma pura, comparado aos combustíveis de origem fóssil, observa-se uma redução da emissão de particulados (26,8% de redução), CO (27% de redução), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (14,4% de redução), óxidos de nitrogênio (4,6% de redução) e enxofre (20% de redução) na atmosfera. Isso permitirá ampliar a vida útil do catalisador do sistema de escapamento de veículos.¹⁹⁻²³

- **Desvantagens:**

-O preço do biodiesel é superior e não compete com o diesel fóssil, pois são limitados pelo preço da matéria-prima, que corresponde a cerca de 80% do preço final do biocombustível.²⁴⁻²⁶

-O biodiesel (37,2 MJ kg⁻¹) tem um poder calorífico inferior ao diesel tradicional (43,0 MJ kg⁻¹), isto é, para obter a mesma energia é necessário um consumo maior do combustível.²⁵

-Contaminação microbiológica e validade menor que o diesel.¹⁹

No Brasil, o Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE) autorizou “a ampliação da adição de biodiesel ao óleo de diesel em quantidade superior ao percentual obrigatório fixado em lei. A decisão foi publicada na resolução do Diário Oficial da União (DOU) em 14 de Outubro de 2015. Segundo o texto e considerando que compete ao CNPE definir diretrizes para comercialização e uso de biodiesel, a resolução estabelece, em caráter autorizativo, quantidade superior ao percentual de adição obrigatória fixado em Lei específica; fica autorizada a comercialização e o uso voluntário de misturas com biodiesel:

I – 20% em frotas cativas ou consumidores rodoviários atendidos por ponto de abastecimento;

II – 30% no transporte ferroviário;

III – 30% no uso agrícola e industrial; e

IV – 100% no uso experimental, específico ou em demais aplicações.”²⁷

A autorização de que trata o *caput* fica condicionada ao atendimento das disposições complementares estabelecidas pela ANP.²⁷

No contexto moderno, a maior preocupação para a produção de biodiesel é a viabilidade econômica. O custo global de biodiesel está trelado à matéria-prima (produção e processamento), ao processamento de biodiesel (energia, consumíveis e mão de obra), ao catalisador, ao transporte (matérias-primas) e aos impostos locais e nacionais.²⁴

No momento atual, a comercialização do biodiesel é feita por meio de leilões públicos organizados pela ANP. Esses leilões objetivam à aquisição de biodiesel pelos adquirentes (refinarias e importadores de óleo diesel) para atendimento ao percentual mínimo obrigatório (8% (m/m)) de adição de biodiesel ao óleo diesel e para fins de uso voluntário, cujo volume deve ser entregue pelas unidades produtoras de biodiesel.

Para a participação dos produtores, alguns requisitos são exigidos a fim de atender os preceitos do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), tais como, o selo de combustível social e normatizações dos laboratórios.²⁹

Como vantagem, o caráter público do leilão promove um ambiente mais transparente de comercialização devido ao conhecimento, pelos agentes envolvidos, dos fornecedores, dos volumes transacionados e das condições de preços. O leilão também fornece igualdade de acesso entre fornecedores e não discrimina o porte do produtor no processo de negociação.²⁸

1.2. Matéria-prima

Podem constituir matéria-prima para a produção de biodiesel os óleos e materiais graxos 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, dentre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas.²⁸

Constituem exemplos de materiais graxos de origem animal, possíveis de serem transformados em biodiesel: o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, dentre outros.²⁸

Além dos óleos e gorduras animais e/ou vegetais, constituem também matéria-prima para a produção de biodiesel os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais. As possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: as lanchonetes e as cozinha industriais, comerciais e domésticas.²⁸

As vantagens de utilização de materiais graxos como combustível diretamente para motores diesel são a sua portabilidade, disponibilidade imediata, renovabilidade, menor teor de enxofre, menor teor aromático, e biodegradabilidade. As principais desvantagens de utilização dos materiais graxos vegetais ou animais como combustível é que eles apresentam maior viscosidade, menor volatilidade, e reatividade de cadeias de hidrocarbonetos insaturados.¹⁹

As pesquisas e o desenvolvimento da tecnologia de produção de biodiesel no Brasil começaram a ser ajustadas de acordo com o tipo de cultura de oleaginosa de cada região (Tabela 1).

Tabela 1. Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em julho de 2016.²⁹

Matéria-prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja	-	68,09%	83,11%	31,13%	82,33%
Gordura Bovina	100%	31,50%	7,78%	51,62%	12,94%
Óleo de Algodão	-	-	1,00%	-	-
Outros Materiais Graxos	-	-	7,79%	1,87%	2,67%
Óleo de Fritura usado	-	0,21%	0,12%	13,92%	0,14%
Óleo de Fritura de Porco	-	-	0,12%	0,16%	1,92%
Gordura de Frango	-	-	0,08%	-	-
Óleo de Palma/Dendê	-	0,20%	-	1,30%	-

Antes de determinar o sistema de processamento de biodiesel, a seleção da matéria-prima é o aspecto mais importante que deve ser tomado em conta. A seleção inadequada de matérias-primas poderia gerar um primeiro problema, que é um orçamento de aquisição maior que o de comercialização do produto. Considera-se que o preço de matérias-primas não deve ser maior do que 50% do custo de produção. Custos mais elevados (50-80%) de matéria-prima podem vir da necessidade de refino e tratamento antes do processamento, aumentando assim o custo de produção do biodiesel.³⁰⁻³²

Para superar o mercado, a flutuação de preços, a insistência na utilização de matéria-prima da indústria de alimentos e o desmatamento, convém-se fazer a substituição do óleo comestível por óleo não comestível. Isso implica em uma matéria-prima mais disponível e que não impacta na rede de alimentação. No entanto, a matéria-prima residual possui uma dificuldade maior em se trabalhar, pois geralmente contém alto teor de ácidos graxos livres (AGLs) e teores de água. Além disso, há a dependência de fornecimento e de mão de obra.³³⁻³⁴ Normalmente, utilizando-se o processo de produção de biodiesel convencional (catalisado por base) o teor de AGLs e teor de umidade devem ser abaixo de 0,5 e 0,05% (m/m), respectivamente,^{34,35} para evitar a ocorrência de reações paralelas, como hidrólise e saponificação.³³⁻³⁹

A utilização de biomassa proveniente de resíduos agrícolas está se destacando como alternativa promissora num contexto de crise energética. Essa crise, por sua vez, vem ocorrendo devido à ineficiência da oferta de energia proveniente das principais fontes energéticas convencionais – petróleo e derivados.⁶

1.3. Processo Produtivo de Biodiesel

Para uma produção economicamente viável de biodiesel, dois fatores operacionais são indispensáveis e essenciais: eficiência energética de todo o processo, o qual envolve a recuperação de energia por meio da instalação de trocadores de calor que permitam o aproveitamento total ou parcial do calor excedente de uma operação unitária; e o uso de matérias-primas com características físico-químicas adequadas (teor de AGLs e teor de umidade abaixo de 0,5 e 0,05% (m/m), respectivamente) e disponíveis em larga escala.^{40,41} Outros fatores que afetam diretamente na produção e nas condições das reações são o tipo e a quantidade de catalisador, o tipo de álcool, a proporção molar óleo/álcool, o tempo de reação, a temperatura e a agitação.³⁵

A grande maioria dos processos de produção industrial do biodiesel utiliza o metóxido de sódio (CH_3ONa) como catalisador, o qual apresenta a vantagem de ser livre de água e é facilmente produzido e comercializado, embora seu uso exija condições de matérias-primas bem peculiares: uso de óleos neutros, com baixo teor de AGLs e com baixo teor de água.¹⁹

1.3.1. Processo de produção de biodiesel por catálise homogênea

Atualmente, o biodiesel é produzido usando catalisadores homogêneos básicos, tais como metóxido de sódio (CH_3ONa), hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH).^{19,44} Esses catalisadores são geralmente utilizados nas indústrias devido a diversas razões:

- (i) Capacidade de catalisar a reação a baixa temperatura e sob pressão atmosférica;¹⁹
- (ii) Ampla disponibilidade e economia;⁴⁵
- (iii) Velocidade de reação até 4000 vezes maior do que a reação catalisada por ácido.⁴⁶

No entanto, o uso desses catalisadores é limitado apenas a matérias-primas refinada e homogênea, com menos de 0,5% AGLs ou com valor de índice de acidez inferior a 1 mg de KOH g⁻¹ de óleo,⁴⁷ fruto de várias etapas de tratamento para garantir a eficiência e qualidade do biodiesel gerado.⁴⁸

A Figura 2 apresenta um esquema do mecanismo da transesterificação básica de óleos e gorduras.¹⁹

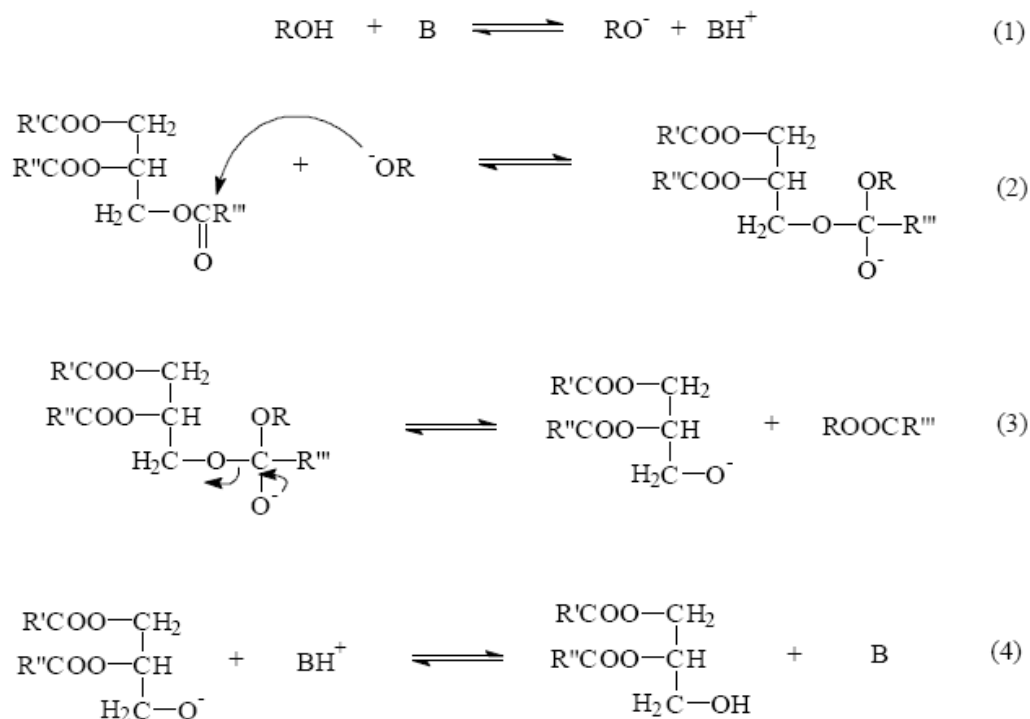


Figura 2. Mecanismo de transesterificação catalisada por base.¹⁹

Para o mecanismo da reação catalisada por base, primeiro o álcool reage com a base formando um alcóxido e deixando o catalisador em sua forma protonada (Figura 2(1)). O ataque nucleofílico do alcóxido ocorre no grupo acila do triglicerídeo gerando um intermediário tetraédrico (Figura 2(2)), do qual o éster e o alcóxido correspondente no diglicerídeo é formado (Figura 2(3)). Este desprotona o catalisador e regenera a função alcóolica no diglicerídeo (Figura 2(4)) o qual o catalisador está apto para reagir com a segunda molécula do álcool, começando um novo ciclo catalítico.¹⁹

Devido às limitações do processo de transesterificação catalisada por base, especialmente para matérias-primas de baixo custo, consideradas de "baixa qualidade" pela presença de altas concentrações de ácidos graxos livres (AGLs), os catalisadores ácidos são recomendados para superar esses problemas.⁴⁹

Os catalisadores ácidos mais utilizados são o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido clorídrico (HCl) que apresentam diversas vantagens, tais como:

- (i) São insensíveis a altos teores de AGLs e umidade;⁵⁰
- (ii) São capazes de fazer a transesterificação e esterificação simultânea.^{19,50}

No entanto, o sistema catalisado por ácido não é usualmente utilizado em aplicações comerciais, por:

- (i) Apresentarem taxa de reação muito lenta;
- (ii) Exigirem temperaturas de reação elevadas;
- (iii) Serem catalisadores extremamente corrosivos de equipamentos;
- (iv) Dificultarem a separação do catalisador do produto;
- (v) Necessitarem elevada razão molar de álcool/óleo.¹⁹

A Figura 3 apresenta um esquema do mecanismo da transesterificação ácida de óleos e gorduras.

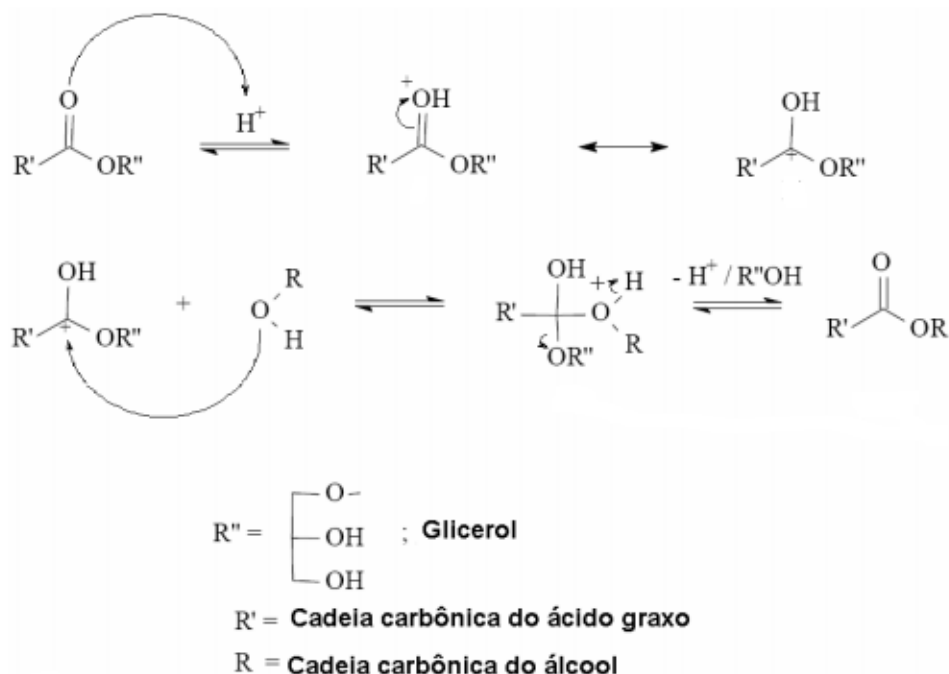


Figura 3. Mecanismo da transesterificação catalisada por ácido.¹⁹

O mecanismo para a reação catalisada por ácido é mostrado na Figura 3 para um monoglicerídeo. No entanto, ele pode ser estendido para o diglicerídeo e o triglicerídeo. A protonação do grupo acila do éster leva a um carbocátion, o qual, depois de um ataque nucleofílico do álcool, produz um intermediário tetraédrico, que elimina glicerol para formar um novo éster, e regenera o catalisador H⁺.¹⁹

1.3.2. Processo de produção de biodiesel por catálise heterogênea

Com a finalidade de aumentar a eficiência da produção, reduzir os custos do processo e eliminar os problemas descritos na catálise homogênea básica, o desenvolvimento de novos catalisadores para a produção de biodiesel tem sido pesquisado.⁴¹

O uso de catalisadores heterogêneos oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, tais como:

- (i) Facilita de purificação dos monoésteres alquílicos;
- (ii) Permite a reutilização e a recuperação do catalisador;
- (iii) Minimiza a geração de efluentes;
- (iv) Facilita a recuperação e a purificação da glicerina.^{51,52}

Muitos catalisadores básicos heterogêneos foram desenvolvidos para produção de biodiesel, tais como zeólitas básicas, metais alcalino-terrosos, óxidos e hidrotalcitas. Diante do exposto, óxidos de metal alcalino-terroso, especialmente CaO e MgO, têm atraído muita atenção devido à sua elevada força básica, baixa solubilidade em metanol e facilidade de serem sintetizados a partir de fontes baratas como pedra calcária e hidróxido de cálcio ou carbonato de magnésio e hidróxido de magnésio.⁵²⁻⁵⁴

Os catalisadores ácidos heterogêneos têm forte potencial para substituir os catalisadores ácidos homogêneos.⁴⁹ Em 1989, os fornecedores das usinas francesas, como a Axens, subsidiária do Instituto Francês do Petróleo (IFP), lançou a primeira planta-piloto com processo próprio (Esterfip), fornecendo a primeira planta para a Diester em 1992. De acordo com a Figura 4, a planta utiliza metanol em excesso adicionado ao óleo em um misturador estático e alimentado em reator (R1) a 60 °C e 60 bar. Após a reação, a recuperação do metanol em excesso e a separação por decantação da glicerina, o biodiesel é alimentado em outro reator (R2) a 60 °C e 200 bar para complementação da reação, sendo novamente recuperado o metanol, separada a glicerina, e em seguida, purificado em coluna de adsorção.⁵⁵⁻⁵⁹

Em 2002, desenvolveu-se o processo Esterfip-HTM, adotado em escala comercial em 2006 e, desde então, licenciado para 6 empresas na Europa, Estados Unidos e Canadá. Nesse novo processo contínuo, o catalisador é constituído por um óxido misto de zinco e de alumínio, o que promove a transesterificação da reação sem perda de catalisador. A conversão química, requerida para produzir biodiesel nas especificações europeias, é alcançada com dois estágios sucessivos de reação e separação do glicerol a fim de deslocar o equilíbrio de metanólise.⁵⁵⁻⁵⁹

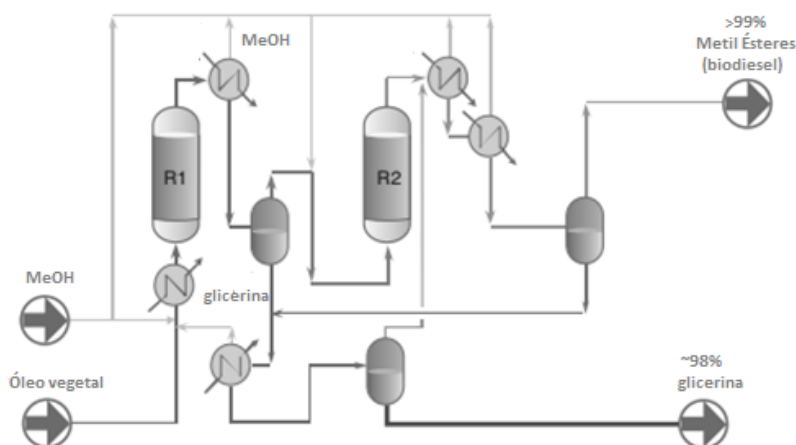


Figura 4. Fluxograma simplificada do processo heterogêneo, Esterfip-H™^{58,59}.

No processo de catálise ácida, além da transesterificação, há a esterificação, na qual a reação é feita preferencialmente com ácidos sulfônicos ou sulfúricos em que é obtido uma conversão elevada de biodiesel (>99%). Porém, a cinética da reação é lenta, sendo necessárias temperaturas elevadas (acima dos 100 °C) e mais de três horas para alcançar o referido rendimento.^{59,60}

Com a finalidade de promover um deslocamento do equilíbrio reacional e tornar a reação competitiva quando comparada à catálise básica, emprega-se um grande excesso de álcool para garantir a reação. A catálise ácida é indicada e satisfatória para óleos com alto teor de AGLs e água.^{59,60} Os principais fatores que influenciam a esterificação são: qualidade da matéria-prima (teor de AGLs e umidade), temperatura reacional, razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador.⁴²

O mecanismo de esterificação com catálise ácida de óleos vegetais e gorduras animais é mostrado na Figura 5. Na primeira etapa ocorre a protonação do grupo carbonílico, formando um carbocátion que, após o ataque nucleofílico do álcool resulta na formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina o diacilglicerol para formar o éster e regenerar o catalisador ácido. Esta reação se estende para os di e monoacilgliceróis.⁴²

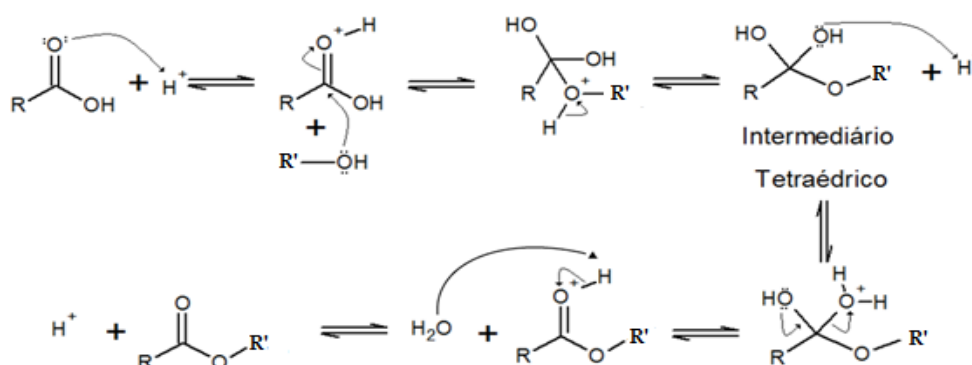


Figura 5. Mecanismo de reação de esterificação.⁴²

O mecanismo de reação de esterificação/transesterificação usando um ácido de Lewis é mostrado na Figura 6. Para a reação de esterificação, o ácido carboxílico é protonado pelo sítio ácido do catalisador, no caso espécies de Zr, facilitando o ataque nucleofílico do álcool na carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água, com regeneração do catalisador e formação de moléculas de éster.⁶¹

Simultaneamente, ocorre a reação de transesterificação, a qual ocorre a protonação do grupo acila do éster que leva a um carbocátion, depois de um ataque nucleofílico do álcool, produz um intermediário tetraédrico, que elimina glicerol para formar um novo éster, e regenera o catalisador, as espécies de Zr.

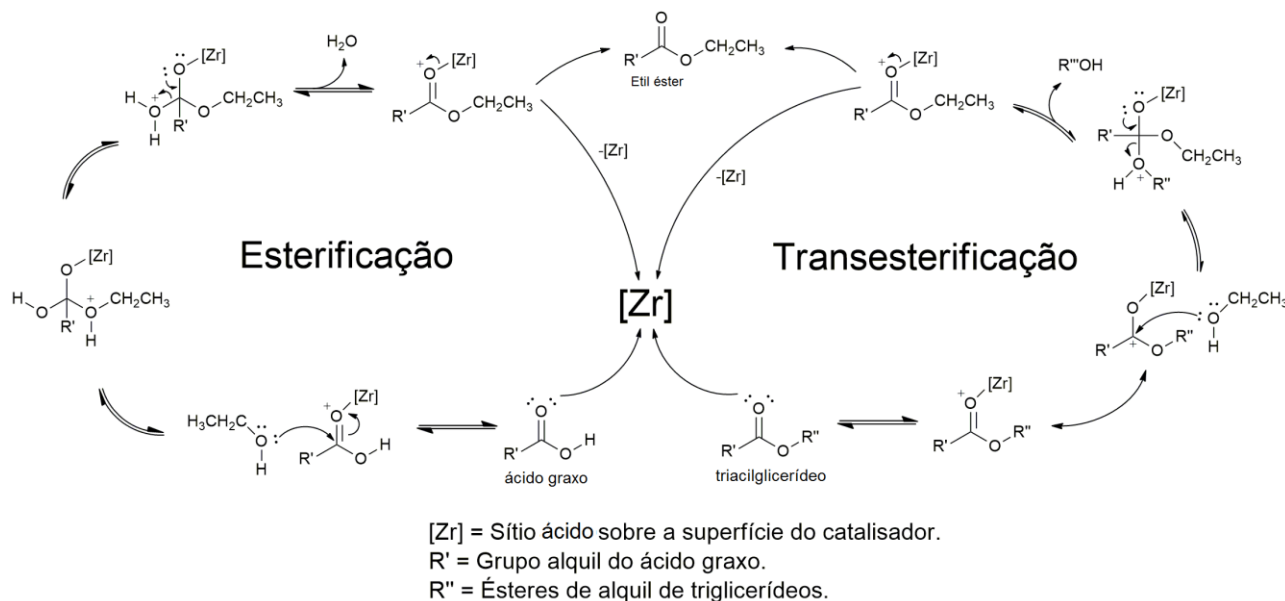


Figura 6. Mecanismo de transesterificação/esterificação simultânea utilizando resina impregnada com espécies de Zr.⁶¹

1.4. Métodos industriais de extração de material graxo

A extração dos materiais graxos vegetais e/ou animais geralmente ocorre por meio de processos mecânicos, pelo uso de solventes ou de forma combinada. Normalmente essa escolha está relacionada com a quantidade de óleo a ser extraído por dia. O processo de extração mecânica é o mais apropriado para pequenas e médias capacidades, normalmente inferior a 200 toneladas de grãos/dia, enquanto a extração por solvente é mais apropriada para grandes capacidades, superior a 300 toneladas de grãos/dia.^{63,64}

A extração é a etapa estratégica mais importante no desenvolvimento dos processos para produção de óleos vegetais e/ou animais, podendo determinar a viabilidade do processo. Ela representa a principal limitação para produção de combustíveis e alimentos, a baixo custo.^{65,66} Além disso, um solvente adequado deve solubilizar o composto de interesse sendo seletivo e ter um baixo ponto de ebulição para posteriormente ser recuperado do extrato com facilidade. Contudo, o solvente deve ser barato, acessível e de preferência reutilizável.⁶⁷

O processo de extração industrial de óleos vegetais é feito pela combinação da prensagem mecânica em prensas tipo *expeller*, consistindo na submissão da matéria-prima a altas pressões para a retirada do óleo e na prensagem por solvente químico (principalmente utilizando hexano), o qual, ao envolver a massa oleaginosa, extrai o óleo e é recuperado por meio da evaporação a vácuo.⁶⁸

1.4.1. Processo simultâneo de extração e produção de biodiesel

Diversos métodos de processo simultâneo de extração com a produção de biodiesel são reportados na literatura, mas todos eles mostraram alguma limitação na produção do biodiesel.

Know *et al.* relatam o processo de produção de biodiesel em uma única etapa, sendo feito a partir da extração de glicerídeos de microalgas, preparando-se um meio reacional na presença de um catalisador heterogêneo, usando um álcool primário na reação, e obtendo-se, ao final do processo, duas fases: uma fase contendo a mistura do biodiesel com o álcool, sendo que esse álcool pode ser rotaveaporado e utilizado em outras reações, e, outra fase, ao fundo por ser mais densa, contendo as microalgas com o catalisador, em que este pode também ser recuperado e reutilizado.⁶⁹

Li *et al.* relatam a produção de biodiesel em uma etapa a partir de microalgas *Nannochloropsis sp.*, utilizando como catalisador uma base sólida de Mg-Zr, que pode ser recuperado no final do processo de produção, utilizando como solvente para extração dos lipídeos uma mistura de metanol-clorofórmio.⁷⁰

Já Wang *et al.* relatam a produção de biodiesel em uma etapa a partir de óleos com alto valor de acidez sendo catalisado por nanopartículas de hidrotalcita e Mg-Al, podendo ser recuperado o catalisador ao final da produção. O metanol utilizado também pode ser recuperado.⁷¹

Zhang *et al.* Relata, a respeito da produção de biodiesel em uma etapa a partir do óleo da palha de arroz catalisado por ácido clorosulfônico de zircônia modificado, em uma reação simultânea de esterificação e transesterificação em metanol.⁷²

A grande vantagem, da utilização deste processo, proposto por diversos autores, para produção de biodiesel é que não haveria desperdício de solvente, pois ele é reciclado devido ao sistema ser fechado. Além disso, o catalisador é reutilizado e um dos subprodutos gerados seria a água de purificação do sistema. Essa água iria para a estação de tratamento da própria planta industrial e, em seguida, seria reutilizada em trocadores de calor do próprio sistema de extração ou na primeira etapa para trocadores de calor do moinho/prensa, não sobrecarregando o sistema de tratamento das estações de saneamento locais.⁴²

A distinção entre a literatura e o processo proposto pelos autores deste trabalho, diz respeito à simultaneidade da extração e produção de biodiesel, que por sua vez promove maior seletividade e qualidade ao material graxo, pois utiliza-se apenas metanol/etanol como solvente de extração, já o utilizando simultaneamente na reação de transesterificação/esterificação. Além disso, a composição da matéria-prima pode ser heterogênea, não precisando de um processo anterior de tratamento. A matéria-prima não entra em contato direto com a reação geradora de biodiesel, sendo assim facilmente separada e

não precisando de um tratamento para a retirada do resíduo e posteriormente para o reuso do álcool e do catalisador.

1.5. Catalisadores para produção de biodiesel

São diversas as metodologias disponíveis na literatura que utilizam catalisadores homogêneos, heterogêneos e enzimas. A Tabela 2 resume as condições ótimas para cada reação, utilizando o processo catalisado por catalisadores ácidos e básicos para a produção de biodiesel.

Tabela 2. Comparação de diferentes tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel.⁷³

Tipo de reação	Catalisador	Condições de reação (%catalisador/ temperatura(°C)/ tempo)	Conversão (%)
Homogênea básica	NaOH	1,1%/ 70/ 20min	94
	CH ₃ ONa, CH ₃ OK	(0,4-1,5%)/ 70/ 3h	<90
	KOH	1%/ 65/ 60min	99
Homogênea ácida	H ₂ SO ₄	0,32%/ 60/ 1h	98
	CF ₃ COOH	2%/ 120/ 5h	98
Heterogênea básica	Li/CaO	2%/ 65/ 8h	94
	KF/Al ₂ O ₃	4%/ 64/ 3h	90
	K ₃ PO ₄	4%/ 60/ 2h	97
	Óxido misto Mg-Ln	5%/ 65/ 30min	100
Heterogênea ácida	TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	2%/ 230/ 8h	90
	KNO ₃ /Al ₂ O ₃	6%/ 70/ 6h	84
	SO ₄ /SnO ₂	3%/ 200/ -	80
	S-ZrO ₂	5%/ 120/ 1h	98
	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ /WO ₃	4%/ 250/ 20h	90

Em quase todos os estudos relatados, a conversão em ésteres foi superior a 90%, independentemente do tipo de catalisador, do álcool utilizado e do material oleaginoso. Porém, a comercialização desses catalisadores para a produção de biodiesel é difícil, devido aos inconvenientes tecnológico, tais como, os processos de separação e de purificação do biodiesel.⁷³

Neste trabalho será explorada a aplicação de resinas de troca iônica (RTI) para uso como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel.

1.6. Resina de troca-iônica (RTI)

1.6.1. Estrutura e Química de RTI

As RTIs são polímeros reticulares de elevada massa molecular que apresentam características de eletrólitos. Contêm em sua estrutura tanto unidades ácidas quanto básicas e que podem trocar tanto cátions ou ânions quando em contato com uma solução. Geralmente, possuem a forma de grânulos esféricos, os quais apresentam uma estrutura densa sem poros aparentes, conforme Figura 7. São classificadas em dois tipos: resinas do tipo gel ou também chamadas de microporosas, ou resinas de estrutura multicanalizada de poros, conhecidas como macroporosas. As resinas macroporosas podem ser constituídas de macro e microporos.⁷⁴

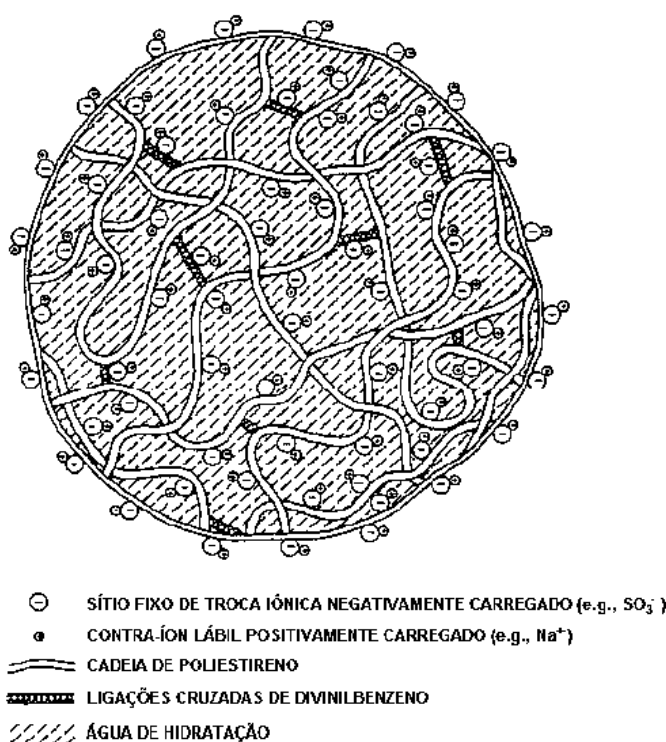


Figura 7. Pérola típica de uma resina de troca iônica.⁷⁵

As resinas são insolúveis na maioria dos solventes, devido ao seu tamanho molecular infinito que surge das ligações cruzadas. Os sistemas de troca iônica contêm duas fases independentes. Uma é constituída pela solução e a outra pela resina trocadora de íons. No caso mais simples, a solução possui dois eletrólitos (cátion e ânion) e o solvente, enquanto a resina possui sua forma iônica ligada ao grupo funcional e o solvente que fica retido no interior dos poros.⁷⁴

A troca iônica é um processo em que os íons difusíveis da resina são trocados por íons, de mesmo sinal, presentes originalmente na solução. Essa troca é reversível e estequiométrica. O processo de transferência de cátions ou ânions ocorre até que se estabeleça o equilíbrio. Os íons difusíveis ou contra-

íons ficam retidos nos sítios dos trocadores iônicos devido à força de *van der Waals* e a forças eletrostáticas.⁷⁴

Os mecanismos envolvidos no processo de troca iônica em um material poroso são (Figura 8):⁷⁴

- 1) Transferência do(s) íon(s) do seio da solução para a superfície da partícula da resina (difusão no filme externo);
- 2) Difusão desse(s) íon(s) nos poros das partículas da resina até os sítios de troca iônica;
- 3) Troca iônica propriamente dita;
- 4) Difusão do(s) íon(s) liberado pela resina através dos poros das partículas da resina;
- 5) Transferência desse(s) íon(s) desde a superfície externa da resina até o seio da solução (difusão no filme externo).

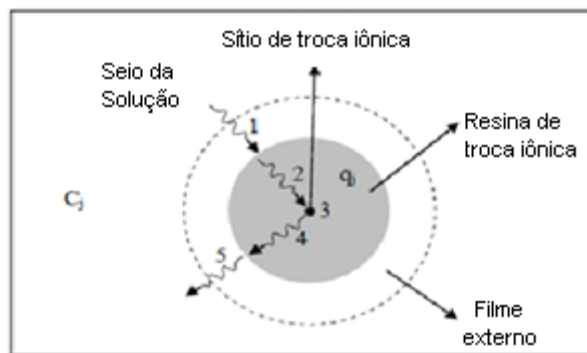


Figura 8. Representação do mecanismo de transferência de massa envolvidos nos processos de troca iônica.⁷⁴

O comportamento da troca iônica depende da natureza das espécies iônicas, tais como o tamanho, carga e grau de hidratação. Estes fatores influenciam a capacidade de troca iônica, a qual se refere à quantidade total de íons trocáveis. Por sua vez, a forma iônica dos íons em solução é influenciada por parâmetros como concentração, pH, força iônica e ainda a presença de outras espécies⁷⁴⁻⁷⁸, assim descritos abaixo:

- Tamanho de partícula e forma: As taxas das reações de troca iônica dependem do tamanho das partículas de resina. A diminuição do tamanho da partícula de resina diminui significativamente o tempo requerido para que a reação atinja o equilíbrio com o meio circundante.⁷⁶⁻⁷⁸
- Porosidade e inchaço: A porosidade é definida como a razão entre o volume do material e a sua massa. O tamanho dos íons, que podem penetrar em uma matriz de resina, depende fortemente da porosidade. A porosidade dos trocadores de íons depende das condições de polimerização da estrutura. O inchaço da RTI é diretamente proporcional ao número de grupos hidrofílicos ligados à matriz do polímero e é, portanto, inversamente proporcional ao grau de divinilbenzeno (DVB) presente na reticulação da RTI. O inchaço, por sua vez, afeta a taxa de hidratação, a expansão do volume de resina para absorver moléculas grandes.⁷⁶⁻⁷⁸

- **Ligação transversal:** A porcentagem de ligação cruzada afeta a estrutura puramente física da partícula de RTI. O grau de ligação cruzada é controlado pela porcentagem de DVB utilizada na reação de polimerização. A fração de DVB determina em que medida a resina de troca de íons é livre para encolher e inchar. As resinas com baixa reticulação podem absorver uma quantidade considerável de água e inchar em uma estrutura que é mole e gelatinosa.⁷⁶⁻⁷⁸
- **Capacidade:** A capacidade total de uma resina de permuta iônica é definida como o número total de equivalentes químicos disponíveis para a troca por unidade de peso ou unidade de volume de resina. A capacidade pode ser expressa em termos de equivalentes por miligrama seco de resina ou em termos de miliequivalentes por mililitro de resina úmida.⁷⁶⁻⁷⁸
- **Acidez ou basicidade:** A força do ácido ou base de uma RTI é dependente dos vários grupos inorgânicos, incorporados na resina. Resinas contendo grupos sulfônicos têm valores aproximados de pKa <1, enquanto grupos de ácido fosfórico e carboxílicos têm aproximadamente valores de pKa 2-3 e 4-6, respectivamente. RTI aniônicas possuem grupos de amônio quaternários, terciários ou secundários apresentando valores de pKa > 13, 7-9 ou 5-9, respectivamente.⁷⁶⁻⁷⁸

1.6.2. Síntese de RTI

Os catalisadores poliméricos mais utilizados em laboratório e na indústria química são as resinas sulfônicas à base de estireno-divinilbenzeno. Existem dois tipos gerais de síntese as quais envolvem reações de polimerização, sendo que ambos podem ser utilizados para gerar as resinas de permuta iônica. Estes são conhecidos como polimerização de condensação e polimerização de adição.⁷⁹

A formação de polímeros de condensação é realizada pela reação de moléculas polifuncionais, de modo que uma nova ligação C-C, C-O ou C-N seja formada e que haja ligações que unem as moléculas de partida na rede polimérica (Figura 9). Reações de condensação são sempre acompanhadas da formação de moléculas de água, álcool ou amônia para cada ligação C-C, C-O ou C-N originada.⁷⁹

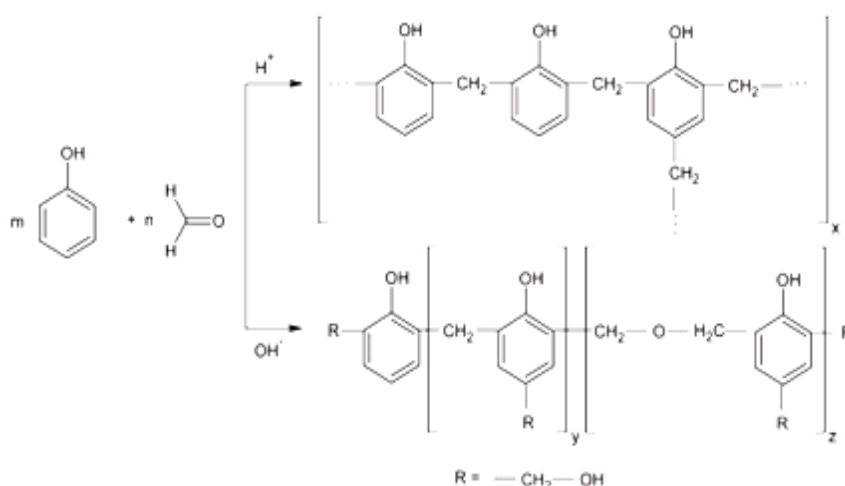


Figura 9. Síntese de RTI por policondensação.⁸⁰

Em contraste, os polímeros preparados pela polimerização por adição de compostos olefínicos possuem ligações C-C unindo os monômeros. Esses polímeros têm a mesma composição empírica que os monômeros usados em sua preparação (Figura 10).⁷⁹

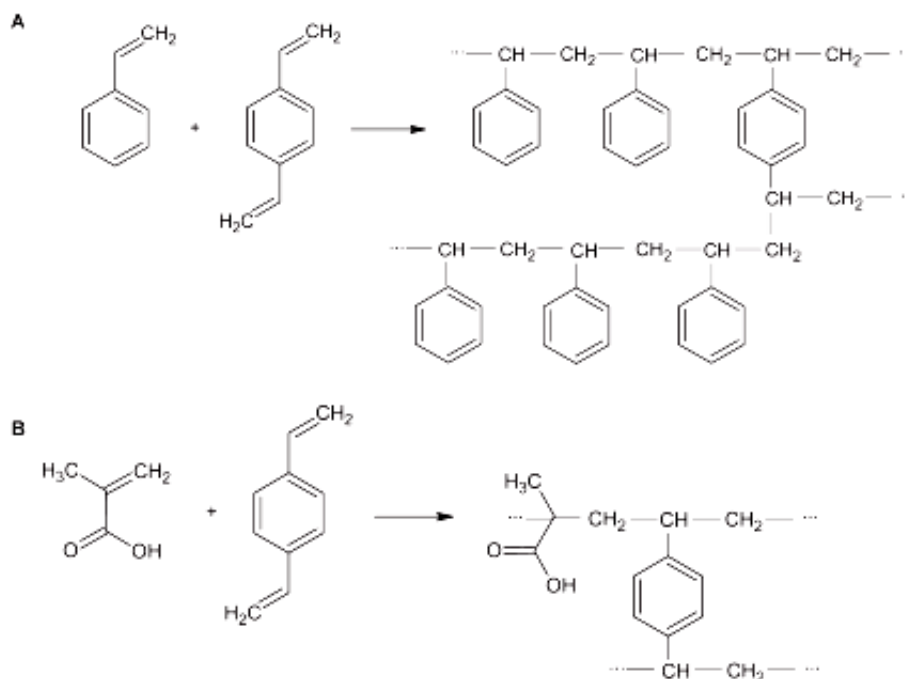


Figura 10. Síntese de RTI por poliadição (A) em uma resina de poliestireno e, (B) em uma resina de ácido meta-acrílico.⁸⁰

A maioria das resinas de troca é composta por íons copolímeros de adição preparados a partir de vinil monomérico. Estes polímeros têm uma maior estabilidade química e térmica do que seus precursores, os polímeros de condensação. Uma RTI é um polímero (normalmente estireno) com sítios carregados eletricamente em que um íon pode substituir outro^{75,81} conforme Figura 11.

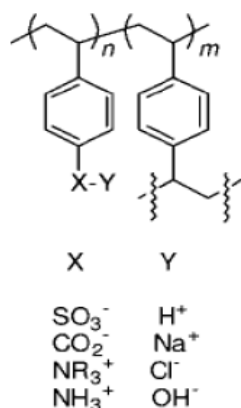


Figura 11. Unidade estrutural básica de uma RTI.⁷⁸

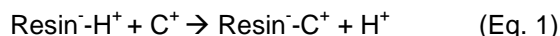
1.6.3. Classificação das RTI

Existem numerosos grupos funcionais que têm carga, mas os que são mais comumente usados são:

- CO_2H , que é fracamente ionizado para $-\text{CO}_2^-$;
- SO_3H , que é fortemente ionizado para $-\text{SO}_3^-$;
- NH_2 , que atrai prótons fracamente para formar NH_3^+ ;
- aminas secundárias e terciárias, que também atraem prótons fracamente;
- NR_3^+ , que tem uma carga forte, permanente.⁷⁵

Resinas de troca iônica são amplamente classificadas em duas categorias principais:

1. Resinas de troca catiônica (RTC): cujos íons de troca são carregados positivamente. As RTC são preparadas pela copolimerização de estireno e divinilbenzeno e têm grupos ácidos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) introduzido na maioria dos anéis de benzeno. O mecanismo do processo de permuta catiônica pode ser representado pela Equação 1:



onde "Resin⁻" indica um polímero com sítios SO_3^- disponíveis para a ligação com cátions trocáveis (H^+) e C^+ indica cátions na solução circundante sendo trocado.^{75,81}

Resinas de troca catiônica (RTC) podem ser classificadas em:

(a) RTC ácido forte

Resinas de ácido forte são assim chamadas porque o seu comportamento químico é semelhante ao de um ácido forte. Essas resinas são altamente ionizáveis em ambas as formas: ácida ($\text{R-SO}_3\text{H}$) e na de sal (RSO_3Na), conforme Figura 12.^{75,81}

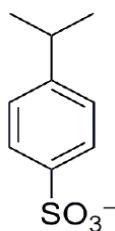


Figura 12. Forte trocador catiônico ácido.⁸¹

(b) RTC ácido fraco.

Essas resinas comportam-se similarmente a ácidos orgânicos fracos, que são fracamente dissociados. Em uma resina ácido fraco, o grupo ionizável é um ácido carboxílico ($-\text{COOH}$), como mostrado na Figura 13, em oposição ao grupo de ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) utilizado em resinas de ácido forte. O grau de dissociação de um ácido fraco de resina é fortemente influenciado pelo pH da solução.^{75,81}

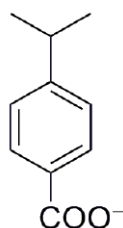
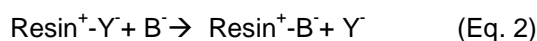


Figura 13. Fraco trocador catiônico ácido.⁸¹

2. Resinas de troca aniônica (RTA): os íons de troca são carregados negativamente. Estes são preparados primeiro pela reação de “*Chloromethylating*” com os anéis de benzeno de copolímero de benzeno para anexar grupos CH_2Cl e, em seguida, fazendo que estes reajam com as amins terciárias, tais como trietilamina. O mecanismo do processo de permuta de ânions pode ser representado pela Equação 2:



Onde “ Resin^+ ” indica um polímero com sítios N^+ disponíveis para ligação com íon de troca aniônico (Y^-) e “ B^- ” indica ânions na solução circundante sendo trocados.^{75,81}

Essas RTA podem ser ainda classificadas em:

(a) RTA de base forte

Assim, como as resinas ácidas fortes, resinas de base forte são altamente ionizáveis, têm grupos de amônio quaternário (NR_3^+) e podem ser utilizadas ao longo de todo o intervalo de pH. Essas resinas são utilizadas contendo grupos hidroxilas (OH) para a deionização de água, por exemplo, como mostra a Figura 14.^{75,81}



Figura 14. Forte trocador aniônico básico.⁸¹

(b) RTA base fraca

RTA de base fraca possuem o grau de ionização fortemente influenciado pelo pH. Consequentemente, exibem capacidade de troca mínima acima de um pH 7,0. Apresentam em sua estrutura grupos de amins primárias ($-\text{NH}_2$), secundárias ($-\text{NRH}$), e/ou terciárias (NR_2).^{75,81} A Figura 15 mostra um fraco permutador de ânions típico.

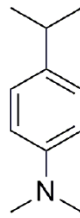


Figura 15. Fraco trocador aniônico básico.⁸¹

A Figura 16 mostra dois exemplos de estrutura de resinas trocadoras catiônicas e aniônicas.

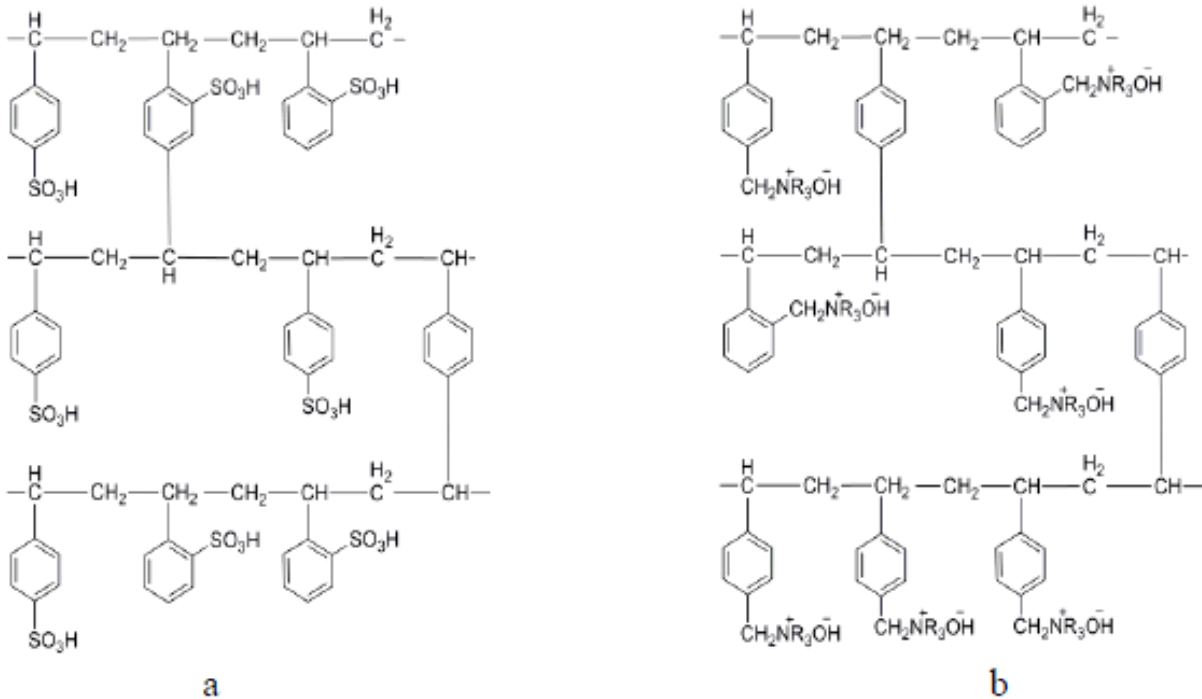


Figura 16. Estrutura esquemática de a) resina de troca catiônica forte; b) resina de troca aniônica forte.⁸¹

1.6.4. Aplicações

A literatura reporta várias modificações em resinas de troca iônica feitas a fim de se expandir a sua relevância. Resinas de troca iônica apresentam aplicações bem diversificadas em catálise heterogênea, ácida ou básica, podendo atuar como catalisadores diretos ou como suporte para heteroginização de catalisadores homogêneos.⁸² As RTI podem ser empregadas numa diversidade de reações industriais, dentre as quais é possível citar: hidratação, desidratação, esterificação, hidrólise de ésteres, alquilação, carbonilação, condensação, decomposição, dimerização, oligomerização, epoxidação, isomerização, etc.⁸³

1.7. Objetivos

1.7.1. Gerais

O objetivo deste trabalho consistiu em caracterizar o material graxo do caroço de pequi *in natura* e o catalisador heterogêneo, resina Dowex® 50WX8-100® protônica e impregnada com espécies de zircônio. Aplicar o catalisador caracterizado em reações de transesterificação/esterificação simultâneas para obtenção de biodiesel em diferentes condições reacionais e caracterizar os ésteres etílicos e metílicos produzidos por ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H.

1.7.2. Específicos

- Caracterização química do material graxo do caroço de pequi extraído por diferentes solventes;
- Caracterização do catalisador heterogêneo, resina Dowex® 50WX8-100 protônica e impregnada com espécies de zircônio, a partir de técnicas de EDX/FRX, CHN, TG/DTG e IV;
- Obtenção do éster metílico/etílico, por meio da reação de transesterificação/esterificação do material graxo, em minirreatores de 5 mL obtidos a partir dos melhores parâmetros, tais como: escolha do álcool (metanol/etanol), do catalisador, da temperatura e avaliação da aplicação de um catalisador heterogêneo;
- Obtenção do éster etílico, por meio da reação de transesterificação/esterificação do material graxo utilizando um catalisador heterogêneo em um sistema de *Soxhlet*, no qual se tem a extração do material graxo dos resíduos agroindustriais oleaginosos sólidos juntamente com a transformação dos ácidos graxos presentes, em ésteres etílicos utilizando catálise heterogênea.

Parte experimental

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

- Ácido clorídrico P.A., HCl, 37%, VETEC;
- Ácido sulfúrico P.A., H₂SO₄, 95-97%, VETEC;
- Ar Sintético analítico 5.0, 99,999%, WHITE MARTINS;
- Biftalato de potássio P.A., C₈H₅O₄K, SYNTH;
- Caroço do fruto de pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*);
- Clorofórmio deuterado, CDCl₃, pureza ≥ 98 %, SIGMA-ALDRICH;
- Etanol P.A., CH₃CH₂OH, 99,8%, VETEC;
- Hexano, C₆H₁₄, 99%, VETEC;
- Hidróxido de potássio P.A, KOH, SYNTH;
- Isopropanol P.A. C₃H₈O, 99,5%, VETEC
- Metanol P.A., CH₃OH, 99,8%, VETEC;
- Nitrato de Prata, AgNO₃, 99%, SIGMA-ALDRICH;
- Nitrogênio analítico 5.0, N₂, 99,999%, WHITE MARTINS;
- Óxido de cloreto de zircônio octahidratado, ZrOCl₂.8H₂O, 98%, SIGMA-ALDRICH;
- Resina, Dowex® 50WX8-100, VETEC, com as seguintes características
 - *cross-linkage*: 8%;
 - umidade: 50-58%;
 - matriz: estireno-divinilbenzeno (gel);
 - grupo funcional na matriz: ácido sulfônico;
 - tamanho da partícula: 50-100 mesh;
 - capacidade de troca: 1,7 meq/mL em volume úmido.
- Fenoltaleína P.A.-A.C.S., C₂₀H₁₄O₄, SYNTH;
- Sulfato de magnésio heptahidratado, MgSO₄.7H₂O, 98%, VETEC.
- Tolueno P.A., C₇H₈, 99,5%. VETEC.

2.2. Origem do caroço de pequi

O experimento foi realizado com o caroço de pequi resultante do extrativismo de frutos, de um plantio localizado no estado de Goiás, região Centro-Oeste brasileira. Este plantio florestal pertence à Rede de Comercialização Solidária de Agricultores Familiares e Extrativistas do Cerrado (Empório do Cerrado), que produz, industrializa e comercializa produtos derivados do pequi.⁸⁴

Atualmente, a empresa gera de 30-50 ton./ano do caroço de pequi, mas, se houver a possibilidade de usá-lo para a produção de energia, é possível trabalhar com até 500 ton./ano. A extração dos caroços de pequi é realizada manualmente.

2.3. Amostragem e preparação das amostras do caroço de pequi

O resíduo agroindustrial, caroço de pequi foram triturados em um moinho de facas (modelo MA 680, marca Marconi). O caroço de pequi triturado foi classificado por meio de um agitador eletromagnético (marca Bertel) com peneiras de 60 ABNT/ASTM (60-100 Mesh) para atender à norma NBR 6923. O agitador foi programado durante o tempo de 20 minutos e vibrações de 7 rpm.

2.4. Técnicas de caracterização do material graxo do caroço de pequi

2.4.1. Teor de extratíveis

A metodologia utilizada para a extração do óleo seguiu as diretrizes TAPPI 204 om-8845 da Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel⁸⁵, com adaptações, consistindo nas seguintes etapas:

Secou-se três balões de fundo redondo em estufa a 115 °C por duas horas e esfriou-se os mesmos em dessecador, logo após mediu-se a massa desses balões em que a massa de cada um foi anotada. Adicionou-se ao balão uma alíquota de 210 mL de solvente (hexano:etanol), utilizando as seguintes proporções ($V_{\text{etanol}}/V_{\text{hexano}}$): (1:1); (1:2); (2:1); (1:0) e (0:1).

Em um casulo de celulose foram pesado 2 g de caroço de pequi com granulometria na faixa de 60-100 mesh e inserido respectivamente na coluna de extração do *Soxhlet*. Cada extração foi feita no tempo de 6 h, tempo observado em que o material graxo foi extraído, conforme Figura 17.

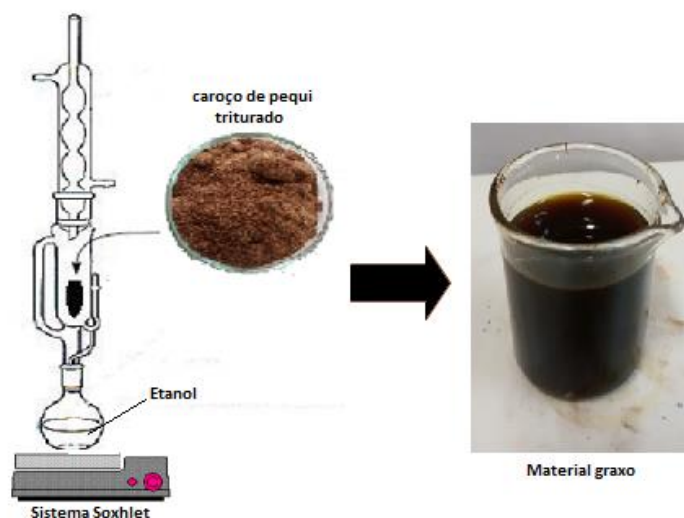


Figura 17. Sistema de extração do material graxo.

O cálculo do teor de extrativos em etanol:hexano (v/v), em diversas proporções, foi realizado utilizando-se a seguinte Equação 4:

$$TE = \frac{m_2 - m_1}{m} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde,

TE = teor de extrativos em percentual (%);

m = massa da amostra descontada a umidade;

m₁ = massa do balão de extração;

m₂ = massa do balão de extração + extratos após secagem a 115°C em estufa por 2 horas.

2.4.2. Teor de umidade

O teor de umidade foi obtido partindo de 1,0 g de amostra *in natura* com granulometria de 60-100 mesh. O ensaio consistiu em colocar as amostras em placas de *Petri* de massa conhecida, e, em seguida, colocá-las na estufa (modelo 035, marca Marconi), a 105 °C. As amostras permaneceram na estufa até a massa ficar constante. Para o cálculo do teor de umidade, foi utilizado a Equação 3.

$$TU = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

TU: Teor de umidade em percentual (%)

m₀: massa inicial da amostra (g)

m₁: massa final da amostra (g)

2.4.3. Índice de acidez

A caracterização físico-química do óleo foi realizada em triplicata e baseada nos procedimentos descritos pela metodologia oficial da Sociedade Americana de Oleoquímica (*American Oil Chemists Society, AOCS*).

O índice de acidez é definido como o massa, em mg, de KOH ou NaOH necessário para neutralizar um grama da amostra. O método (AOCS Cd 3d-63)⁸⁶ consistiu em pesar 1,0 g da amostra em frasco Erlenmeyer adicionando-se 25 mL de solução de *iso*-propanol:tolueno (1:1; v/v) e solução alcoólica de fenolftaleína a 1%, como indicador da solução. Titulou-se com solução metanólica de 0,088 mol L⁻¹ de KOH (padronizada previamente com biftalato de potássio) até o aparecimento da coloração rósea, relativa ao ponto de viragem. Para os cálculos do índice de acidez, expresso em % (m/v) de ácidos graxos livres, aplicou-se a Equação 5:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times N \times 56,1}{P} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde:

V = volume em mL de solução de KOH gasto na titulação;

N = concentração da solução de KOH em mol L⁻¹;

P = massa em g da amostra;

56,1 = massa molar de KOH.

2.4.4. Cromatografia gasosa acoplada a um espectrofotômetro de massas (CG-EM)

Para determinar a composição química do material graxo de pequi foi utilizado o método da cromatografia gasosa acoplada a um espectrofotômetro de massa (CG-EM). Foi realizada em um equipamento Shimadzu GC-17^a, com um detector de massa acoplado e coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONAM50-042), com 50 m de comprimento, 0,15 mm de diâmetro e 0,42 µm de espessura. A análise cromatográfica foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ a temperatura entre 80 °C e 180°C. A identificação foi feita utilizando a biblioteca do equipamento (Wiley Library CLASS-5000) que apresenta 95% de similaridade.

2.5. Preparação do catalisador

A preparação da resina consistiu na ativação da resina comercial Dowex® 50WX8-100 com uma solução 1 mol L⁻¹ de HCl por 24 h, sob agitação constante à temperatura ambiente. Após esse período, a resina foi lavada sob filtração com água destilada até estar livre de íons Cl⁻ (teste com uma solução 0,1 mol L⁻¹ de AgNO₃ na água de lavagem), conforme Figura 18.

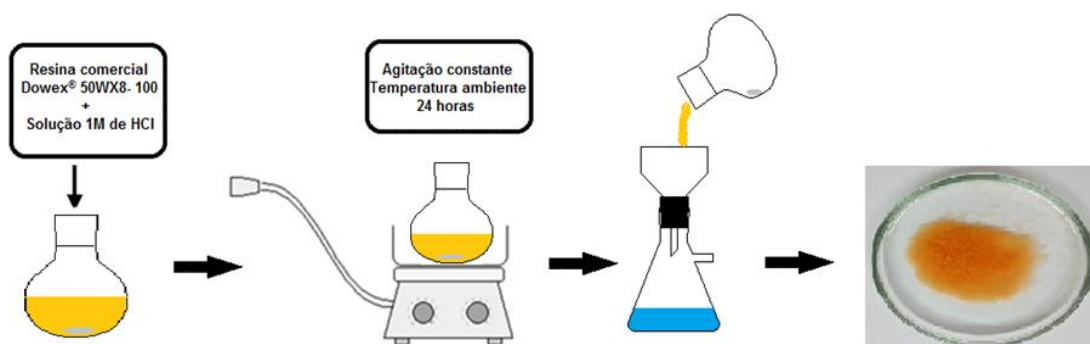


Figura 18. Procedimento utilizado na síntese da resina protonada.

As resinas modificadas foram preparadas a partir da troca iônica da resina comercial ativada com a solução de um metal. Um sistema contendo 10 g da resina em 100 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de ZrOCl₂.8H₂O foi mantido sob agitação magnética e aquecimento durante 24 h a 80 °C. Após a troca iônica, a resina foi lavada com água destilada até estar livre de íons Cl⁻ (teste com uma solução 0,1 mol L⁻¹ de

AgNO₃ na água de lavagem). Em seguida, os materiais foram secos em dessecador sob vácuo, conforme Figura 19.

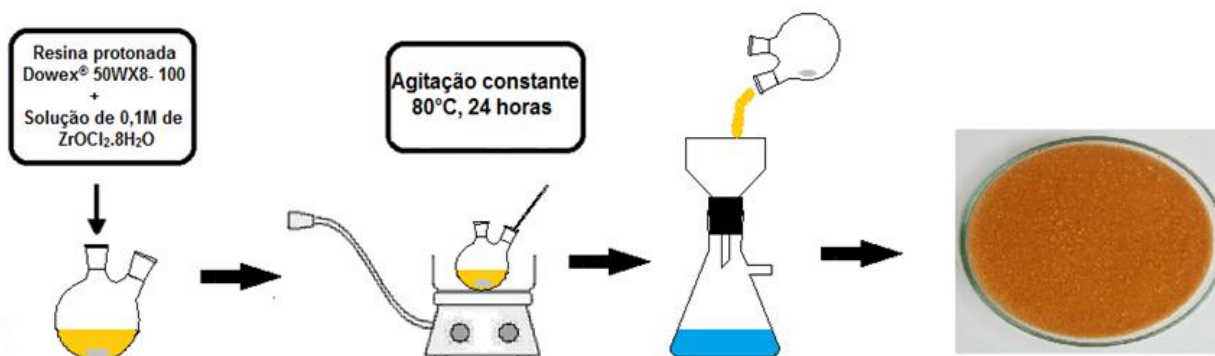


Figura 19. Procedimento utilizado na síntese da resina protonada impregnada com espécies de zircônio.

2.6. Técnicas de caracterização do catalisador

Os catalisadores preparados foram caracterizados por: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV); análises térmicas (TG/DTG); análises elementares por fluorescência de raios X por energia dispersiva (FDX/EDX) e carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN). Os *Softwares* Origin (versão 8.0724 da OriginLab Corporation), ACD/SpecManager (versão 10.08 da Copyright) e OPUS (versão 3.1 da Bruker) foram utilizados na manipulação e elaboração de todas as figuras apresentadas nesse trabalho.

Devido ao formato esférico rígido das resinas, as amostras tiveram que ser prensadas e maceradas para as análises de IV.

2.6.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV)

Os espectros de IV foram obtidos a partir de um espectrofotômetro modelo 640-IR da Varian equipado com um detector TA DLaTGS. Os espectros foram adquiridos a 4 cm⁻¹ de resolução após o acúmulo de 128 varreduras, a temperatura ambiente. Todos os materiais preparados foram diluídos em pastilhas de KBr, com 1% em massa do catalisador (1,0 mg do catalisador para 100,0 mg de KBr).

2.6.2. Fluorescência de Raios X (FRX/EDX)

Os espectros de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva dos materiais foram obtidos utilizando o equipamento Shimadzu, modelo EDX 720HS, que analisa a faixa de elementos que vai do sódio (¹¹Na) ao urânio (⁹²U), com um tubo de raios X com alvo de ródio (Rh). O equipamento detecta linhas de energia K_α, K_β, L_α e L_β de cada elemento presente nas amostras. Nesse trabalho, especificamente, apenas as linhas de energia correspondentes ao zircônio (Zr) e enxofre (S) foram selecionadas.

Para geração dos espectros, as amostras foram colocadas em porta amostras e cobertos com filme de polipropileno (PP), mas não totalmente lacrados, de modo que fosse possível ser produzido vácuo no seu interior. Os catalisadores foram analisados utilizando um colimador de 5 mm a 15 e 50 kV.

2.6.3. Análise Elementar (CHN)

Dados quantitativos de C e H foram obtidos em um equipamento de análise elementar da Perkin Elmer EA 2400 Series II CHN/S. O equipamento foi ajustado para análises sucessivas de C e H utilizando-se acetanilida como padrão.

2.6.4. Análises Térmicas (TG/DTG)

As curvas de TG/DTG foram obtidas por meio de um 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments) usando ar sintético analítico (99,999 %) como gás de purga (10 mL min^{-1}). As análises foram feitas da temperatura ambiente ($\sim 26 \text{ }^\circ\text{C}$) até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Painelinas de platina com cerca de 15 mg de amostra foram utilizadas em todos os experimentos e α -alumina foi empregada como referência.

2.7. Testes catalíticos

2.7.1. Reações de esterificação/transesterificação pelo método convencional

A Figura 20 apresenta o processo convencional de obtenção de biodiesel que se dá a partir de reações de transesterificação. Primeiramente se realiza a etapa de moagem para aumentar a área superficial da matéria-prima que se quer extrair. Em seguida, faz-se a extração por prensa que gera a torta e o óleo bruto. A torta gerada vai para um reator para extração com solvente que retira o restante do óleo contido na matéria-prima. Todo o óleo vai para a próxima etapa de refino e purificação.

O óleo, após processado, refinado, vai para outro reator juntamente com um álcool, normalmente se utiliza metanol e um catalisador homogêneo básico. Ao final da reação, por decantação, separa-se os produtos gerados, no caso: biodiesel e glicerina. Atribui-se um tratamento para ambos os produtos a fim de se obter a melhor conversão do óleo em ésteres e atender as normas da ANP vigentes, possibilitando a comercialização do mesmo. Primeiramente, há a etapa de neutralização do catalisador e posterior lavagem com água. Em seguida, o biodiesel passa por um sistema para remoção de água e de álcool excedente. A glicerina passa por um processo de tratamento também a fim de remoção de impurezas a fim de torná-la comerciável. Nota-se que, no processo, o catalisador não é reutilizado e o álcool precisa ser tratado para a retirada da água. A água favorece a formação de emulsões e de sabão, que afetam diretamente a produção de biodiesel.

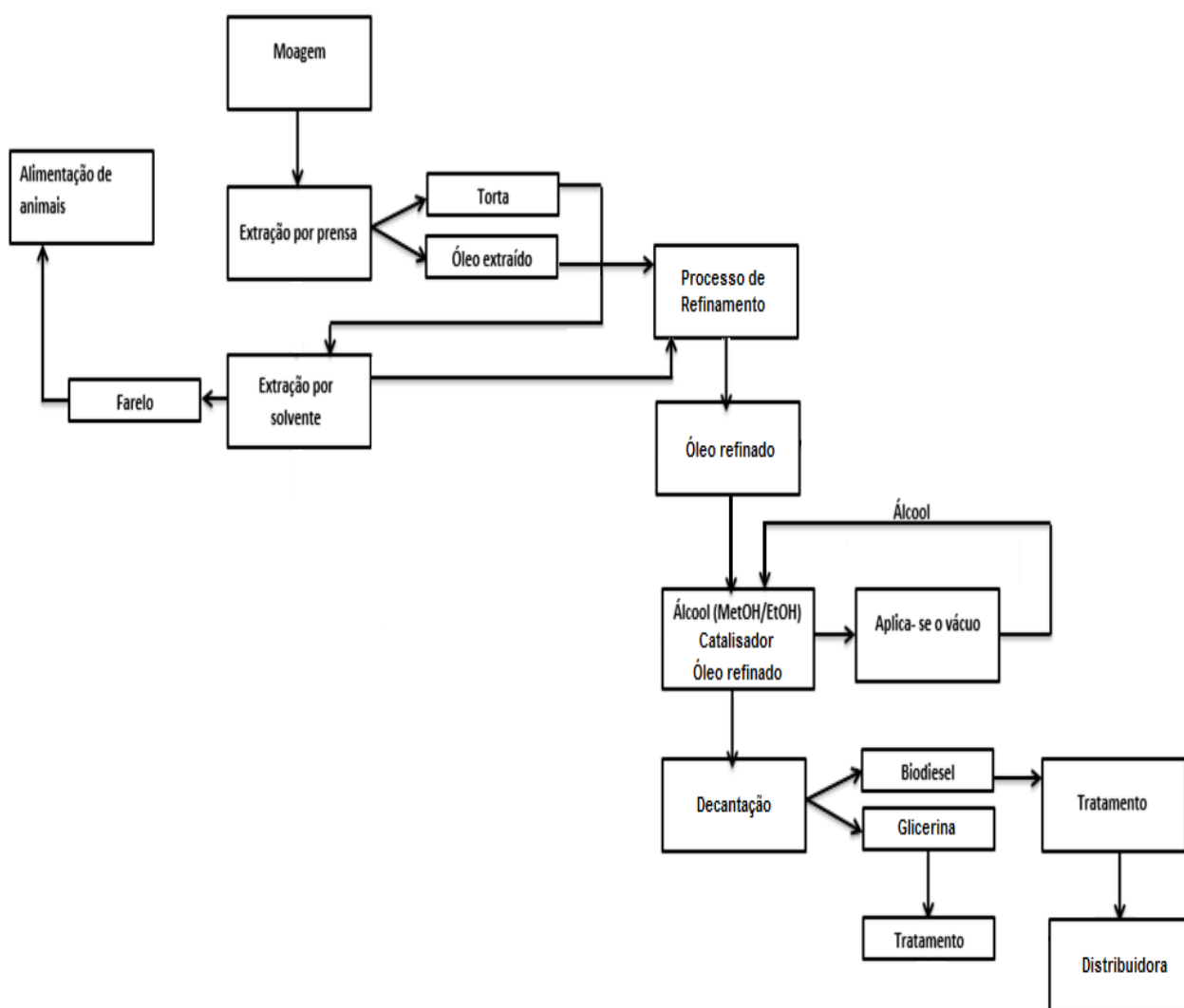


Figura 20. Processo convencional de obtenção de biodiesel.

As reações de esterificação/transesterificação foram realizadas em um sistema de minirreatores de 5 mL construído no laboratório, conforme Figura 21⁸⁷, contendo 1 g de material graxo extraído, sob agitação constante de 850 rpm, sendo que a quantidade de catalisador e de álcool foram variadas de forma a obter-se de 5 a 50% em massa de catalisador (relativo à massa do material graxo) e razões molares (material graxo:álcool) de 1:6, 1:9, 1:15 . A temperatura foi fixada em 100 °C e o tempo de 1h. Após o tempo reacional, o produto resfriado foi destilado para remoção do álcool e seco com MgSO₄ anidro. Em seguida, as amostras foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (RMN ¹H) segundo metodologia proposta por Ghesti *et. al* (2007).⁸⁸

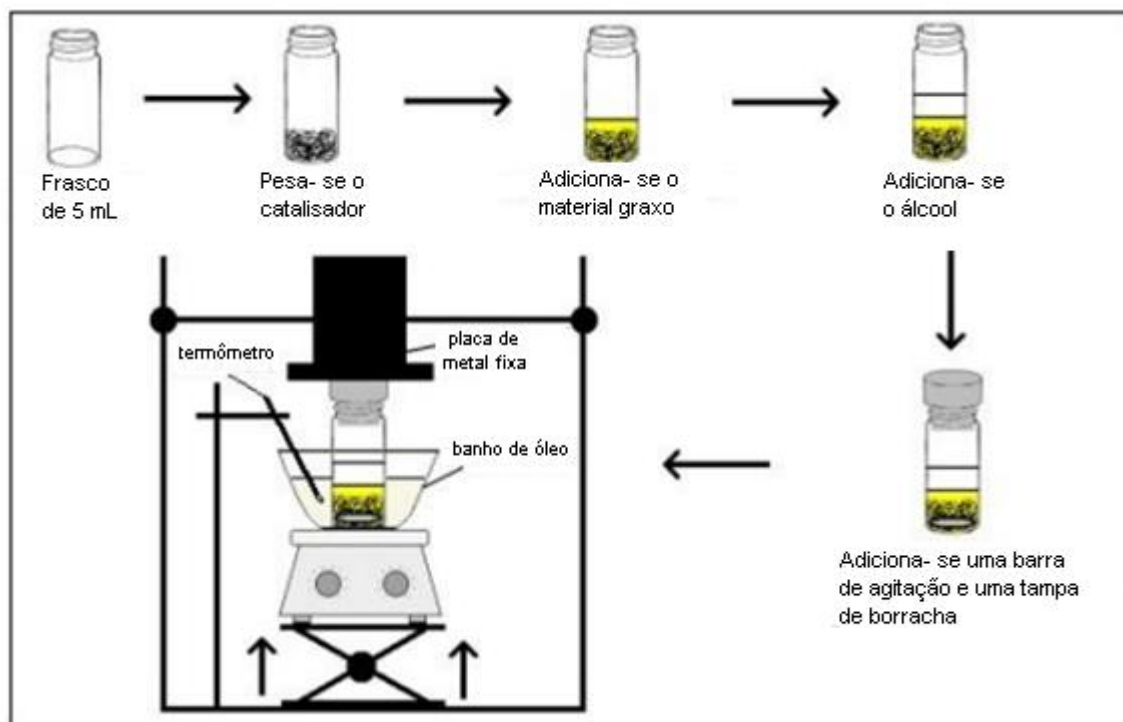


Figura 21. Sistema reacional utilizado para as reações de esterificação/transesterificação.⁸⁷

2.7.2. Reações de esterificação/transesterificação pelo método ambientalmente amigável

A Figura 22 mostra a nova tecnologia proposta neste trabalho, em que utiliza resíduos agroindustriais heterogêneos em um sistema fechado. A matéria-prima não entra em contato direto com a reação, apenas entra em contato o solvente que é utilizado também na reação de transesterificação/esterificação simultânea a fim de se obter o biodiesel. Além disso, o catalisador é reutilizado, assim como o álcool e o único subproduto gerado é a água. Esta vai para a estação de tratamento da própria planta industrial e em seguida reutilizada em trocadores de calor do próprio sistema de extração, a qual não é destinada ao sistema de tratamento das estações de saneamento locais. Ao término o biodiesel é vendido por meio de leilão e encaminhado às distribuidoras a fim de distribuição conforme normas da ANP vigentes. O resíduo sólido remanescente após a extração por solvente, é destinado à produção de ração animal, uma vez que apresenta composição adequada para tal fim.

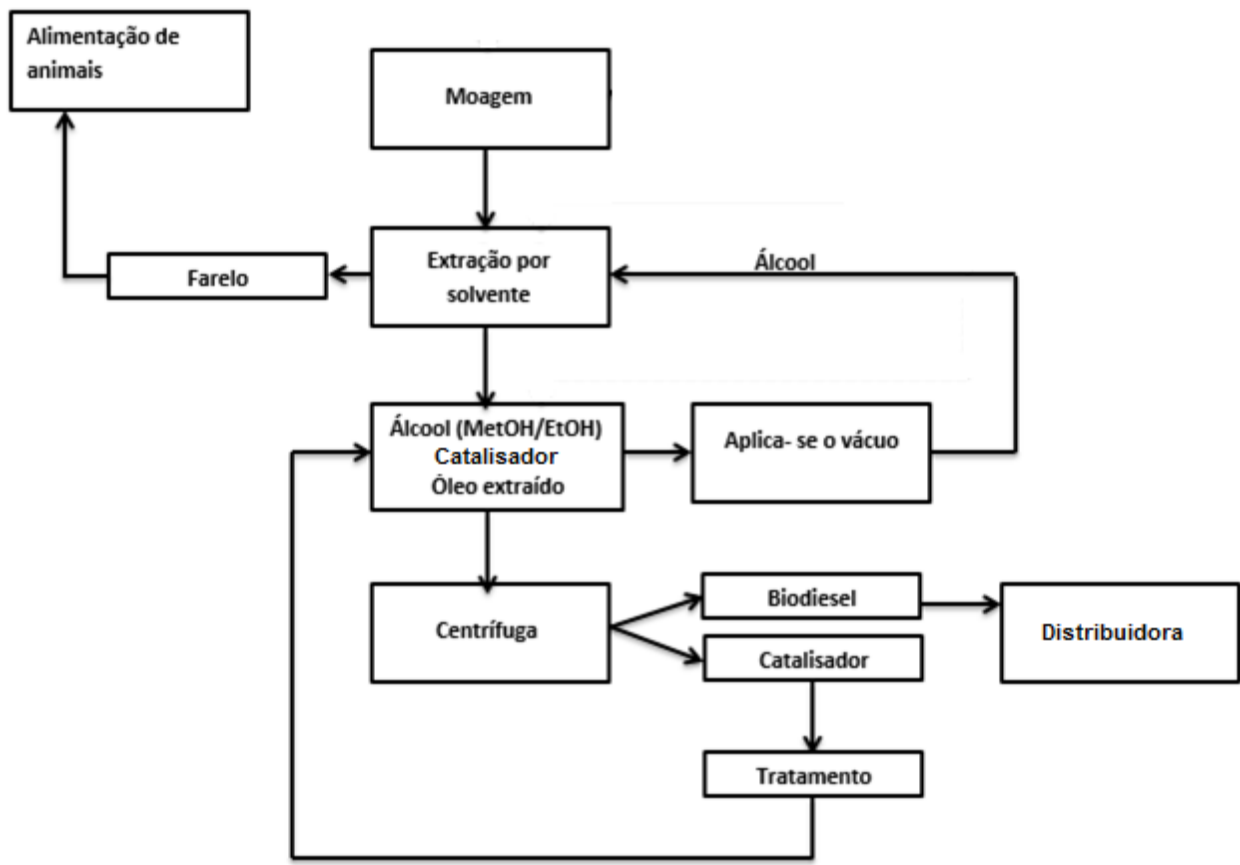


Figura 22. Novo processo proposta para obtenção de biodiesel.

As reações de esterificação/transesterificação foram realizadas em um sistema de *Soxhlet* (Figura 23) em escala laboratorial, no qual as diretrizes TAPPI 204 om-88⁸⁵ foi adaptada. Adicionou-se ao balão uma alíquota de 210 mL de etanol e 50%(m/m) de resina modificada. Em um casulo de celulose foram pesados 10,0 g de caroço de pequi com granulometria na faixa entre 60-100 mesh e inseridos, em seguida, na coluna de extração do *Soxhlet*. O tempo reacional foi de 6 horas, à temperatura fixa de 100 °C, sob agitação constante.

Após o período de extração, o balão contendo a mistura (catalisador, biodiesel e subprodutos) foi resfriado, filtrado para a retirada do catalisador, rotaevaporado para a retirada do álcool em excesso e da água formada para, então ser, ser adicionado MgSO₄ anidro.

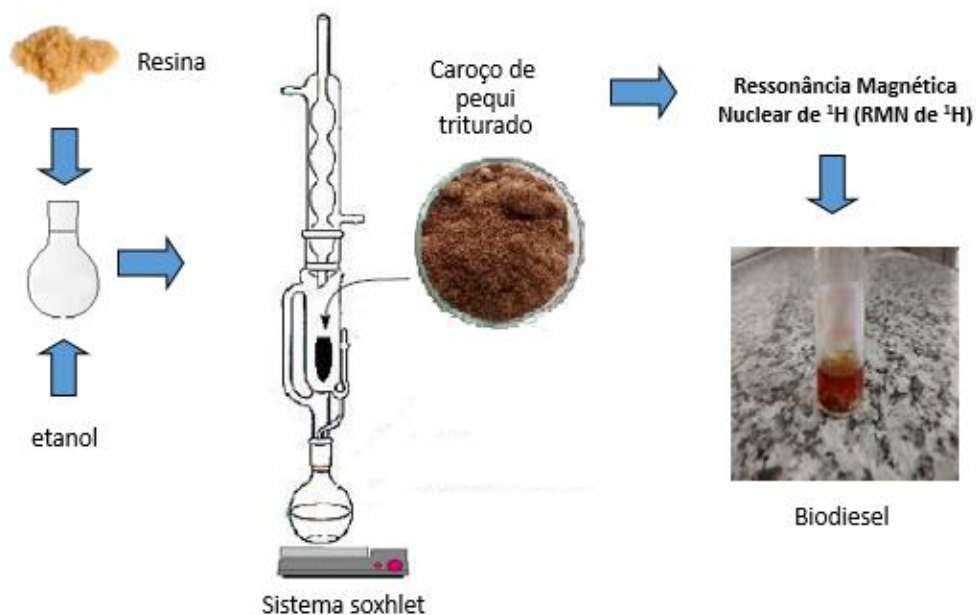


Figura 23. Sistema reacional utilizado para as reações de esterificação e transesterificação para o novo processo.

2.8. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN de ^1H)

As amostras oriundas da síntese do biodiesel foram analisadas em um espectrômetro Avance III HD 600 da Brüker, utilizando clorofórmio deuterado como solvente e nas seguintes condições de trabalho: duração de pulso de 4,9 μs , intervalo entre pulsos de 5 segundos e 16 varreduras. Os espectros foram referenciados ao TMS ($\delta = 0,0$ ppm). Após a aquisição dos espectros, os sinais referentes aos ésteres etílicos (EE), ésteres metílicos (EM) e ao triglicerídeo (TAG) foram integrados com auxílio do software OPUS e as Equações 6 e 7 foram utilizada para a quantificação da conversão.

$$\% \text{ Conversão EM} = 100 \times \left(\frac{2 \times \text{intensidade de metil ester}}{3 \times \text{intensidade de CH}_2} \right) \text{ para metanol.}^{88} \text{ (Eq. 6)}$$

$$\% \text{ Conversão EE} = 100 \times \left(\frac{\text{intensidade de etil ester}}{\text{intensidade de CH}_2} \right) \text{ para etanol.}^{88} \text{ (Eq. 7)}$$

Resultados e Discussões

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização do material graxo de pequi

3.1.1. Teor de extratíveis

Foram empregados dois solventes distintos, nas mesmas condições reacionais, variando-se as proporções entre ambos os solventes, a fim de se obter o melhor rendimento de material graxo extraído, conforme demonstrado na Tabela 3. Os melhores resultados foram encontrados quando se utilizou os solventes: etanol e o etanol/ hexano (2:1) (v/v), nos quais se extraiu aproximadamente 40% (m/m) de material graxo.

Tabela 3. Porcentagem do material graxo extraído com diferentes proporções.

Solvente	Tempo de extração (horas)	Porcentagem de materiais graxos extraídos (% , m/m)
Etanol	6	39,9
Etanol/ Hexano (1:1)	6	33,1
Etanol/ Hexano (2:1)	6	40,0
Etanol/ Hexano (1:2)	6	22,3
Hexano	6	31,7

Esse valor pode variar de acordo com a forma de processamento do pequi, cor, tamanho, peso, tamanho da amêndoa e polpa. Além disso, varia conforme o local de plantio, colheita, ponto de maturação e fatores ambientais.⁹¹

Segundo Viana (2015)⁶³, que observou a extração de 40,7% (m/m), de material graxo de caroço de pequi, utilizando- se as mesmas condições reacionais descritas neste trabalho. O valor encontrado está próximo ao da literatura e a diferença pode ter ocorrido devido ao solvente utilizado pela autora, que no caso foi etanol: tolueno (v:v) e as demais características já citadas anteriormente.

3.1.2. Composição do material graxo de caroço de pequi

A análise da composição de AGLs constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do material graxo bruto e/ou de seus produtos de transformação. Na Tabela 4 é mostrada a composição de AGLs do caroço de pequi determinado por CG-EM (APÊNDICE 1).

O material graxo do caroço de pequi apresentou uma constituição predominante de ácidos graxos insaturados (monoinsaturado: oléico; polinsaturado: linoléico), independente do solvente utilizado. Conforme se varia o solvente e as proporções utilizadas, a composição do material graxo é alterada, como pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4. Composição em ácidos graxos do caroço de pequi (% m/m) em diferentes proporções de etanol e hexano.

Ácidos graxos %	Etanol	Etanol/Hexano (1:1)	Etanol/Hexano (1:2)	Etanol/Hexano (2:1)	Hexano
Palmítico	36,4	43,6	19,1	40,7	52,8
Oleico	54,2	32,8	42,8	53,2	45,0
Linoléico	1,0	23,6	14,8	-	-
Esteárico	4,1	-	-	1,0	-
Outros	4,3	-	23,3	5,1	2,2

Os valores obtidos podem ser comparados com os da literatura, em que é mostrada a composição principal do material graxo de caroço de pequi, segundo autores citados na Tabela 5:

Tabela 5. Composição segundo dados da literatura para o material graxo de caroço de pequi.

Ácido Graxo	Lima <i>et al.</i> (2014) ^a (%)	Antunes <i>et al.</i> (2006) ^b (%)
Palmítico (16:0)	43,8	37,5
Palmitoleico (16:1)	1,2	0,8
Esteárico (18:0)	2,5	3,0
Oleico (18:1)	43,6	49,7
Linoleico (18:2)	5,5	7,0
Linolênico (18:3)	0,1	0,1
Outros	3,3	1,9

^aExtraído com a mistura de clorofórmio-metanol 1:1 v:v (61); ^bextraído com hexano (92)

Lima *et al.* (2014)⁶¹ encontraram valores de 52,5% e 47,2%, respectivamente, de ácidos graxos insaturados e saturados. No caroço de pequi, predominam os ácidos palmítico e oleico em quantidades praticamente iguais, 44%. Também estão presentes o ácido linoleico 5,5%, esteárico 2,0% e palmitoleico 1,2%.

No trabalho de Antunes *et al.* (2006)⁹² os ácidos palmítico e oleico foram os mais representativos, com 38% e 50%, respectivamente. Segundo o mesmo autor, caso o biodiesel seja produzido a partir do material graxo do caroço do pequi é recomendável que seja utilizado frutos das regiões Centro-Oeste, Norte e Nordeste, onde as temperaturas médias anuais são mais elevadas que no restante do país. O alto conteúdo de ácidos graxos saturados no material graxo de caroço de pequi, em comparação com outros óleos vegetais, tais como, girassol e soja, corresponde a uma adaptação evolutiva da planta, na busca por maior obtenção de energia e aproveitando as elevadas temperaturas da região que permite que os triacilglicerídeos saturados estejam presentes na forma líquida e biodisponível. Em se tratando de produção

de biocombustíveis, este fator influencia positivamente na obtenção de biodiesel com adequada estabilidade à oxidação, fato que não ocorre para biodieseis altamente insaturados tais como os de soja e girassol.

Sendo assim, a partir da composição e da massa molar, foi calculada a massa molar do material graxo do caroço de pequi, encontrando-se o valor de: $268,18 \text{ g mol}^{-1}$, o que pode ser comparado com o ácido oleico que possui massa molar de $282,46 \text{ g mol}^{-1}$.⁹³

3.1.3. Teor de umidade

A umidade é a quantidade de água não combinada a substâncias voláteis na amostra, que são eliminadas a $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$, durante um determinado intervalo de tempo. Essa análise é fundamental para caracterizar o material graxo como um produto de qualidade, estabilidade, composição e de maior durabilidade.⁸⁹

Segundo a análise realizada, o valor do teor de umidade do material graxo extraído foi de $7,50 \pm 0,78\%$. Esse alto valor encontrado, quando comparado ao citado por Deus (2008)⁸⁹ que foi de $1,16 \pm 0,01\%$, pode ser consequência do alto teor de extratíveis presentes na espécie, o que está de acordo com o que foi reportado pelo autor.⁶³

Além disso, a presença de água favorece também a reação de hidrólise dos ésteres e dos glicerídeos formando ácidos graxos que, por sua vez, consomem catalisador e formam reações secundárias, como a saponificação.¹²⁵

Um caminho alternativo para evitar estes problemas é o pré- tratamento do material graxo do caroço de pequi para a remoção de água, para evitar a ocorrência da hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados a ácidos graxos livres, o que permite uma conversão final elevada em função de fatores posteriormente discutidos.⁹⁰

3.1.4. Índice de acidez

Os AGLs, que conferem maior acidez ao material, são responsáveis pela degradação dos materiais graxos e também de ésteres, ocasionando uma maior oxidação e hidrólise das cadeias, alterando a sua composição e propriedades.⁹⁴

Por isso, de acordo com a Tabela 6, pode-se propor a melhor rota de produção de biodiesel, via catálise ácida ou básica.

Tabela 6. Índice de acidez do material graxo do caroço de pequi e de outras biomassas para comparação.

Biomassa	Índice de acidez (mg KOH g^{-1} óleo)
Polpa do pequi ⁸⁸	3,2
Caroço de pequi ⁸⁸	4,9
Caroço de pequi*	$13,8 \pm 0,07$

*valor obtido experimentalmente neste trabalho

Altos índices de acidez do material graxo têm um efeito bastante negativo sobre a sua qualidade, a ponto de torná-lo impróprio para alimentação humana ou até mesmo para combustíveis, pois favorecem a ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor.⁹⁵

O alto teor de umidade ($7,50 \pm 0,78\%$) encontrado para o material graxo do caroço de pequi contribuiu para a hidrólise dos triglicerídeos, convertendo-os em ácidos graxos livres e elevando o teor de acidez. Esse alto índice de acidez obtido ($13,8 \text{ mg KOH g}^{-1} \text{ óleo}$) pode variar conforme o grau de maturação e condição de armazenamento das sementes ou frutos usados para extrair o material graxo. A temperatura, tempo do processo de extração e condições de armazenagem do material graxo também apresentam forte impacto.⁹⁶

Por esse motivo, o cálculo desse índice é de extrema importância na avaliação do estado de deterioração (rancidez hidrolítica) do material graxo e para a avaliação de qual seria o melhor processo catalítico utilizado para converter o material graxo em biodiesel.⁹⁷ Para o índice de acidez obtido no material graxo, observou-se valores acima do limite máximo permitido pelo regulamento descrito pela ANVISA, no qual recomenda-se valores inferiores a 3% de AGLs para que não haja problemas relacionados a aspectos tecnológicos na produção.⁹⁸

Industrialmente, quando se observa um elevado índice de acidez, pode-se realizar alternativamente três processos:

- A primeira alternativa é a realização de duas etapas:
 - (i) esterificação inicial dos AGLs, usando catalisadores ácidos;
 - (ii) seguida da reação de transesterificação adicional dos triacilglicerídeos usando um catalisador alcalino.⁴²
- A segunda alternativa é a realização de uma blenda desse material graxo com diferentes matérias-primas que apresentem baixos índices de acidez a fim de diluir a acidez até que se atinja o valor definido como limite para a produção utilizando catálise básica.⁴⁹
- A terceira alternativa é a utilização da catálise ácida em uma única etapa, porém em condições mais severas, tais como: maior temperatura, tempo reacional e razão molar.

Esses processos atuam como alternativa para a correção da acidez da matéria-prima de baixo valor agregado, porém demandam tempo, custos, adição de mais operações unitárias no processo e maior geração de resíduos.

3.2. Caracterização da Resina Protônica

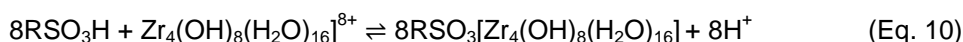
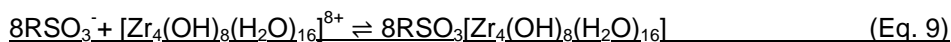
Neste trabalho estudou-se a aplicação de uma resina catiônica sulfonada, Dowex[®] 50WX8-100, cuja cadeia carbônica consiste do copolímero estireno/divinilbenzeno (*vide* Figura 7), como catalisador em reações de transesterificação/esterificação simultâneas para produção de biodiesel. Além disso, a resina foi modificada com espécies de Zr para alterar os sítios ácidos e avaliar a sua atividade nas reações estudadas.

3.2.1. Mecanismo de troca iônica

Para o desenvolvimento de projetos baseados em troca iônica é de suma importância compreender os mecanismos envolvidos no processo de troca iônica.⁹⁹ São vários os mecanismos que controlam ou contribuem para a taxa global de troca iônica. De acordo com Elshazly *et al.* (2003)¹⁰⁰, um dos mecanismos de troca iônica é processo de troca de uma resina catiônica em contato com uma solução aquosa com a espécie de Zr descrito a seguir pode ser resumido em cinco estágios:

1. A espécie de Zr, inicialmente presente na solução externa deve difundir-se através desta solução para alcançar a partícula de resina.
2. A espécie de Zr deve difundir-se através de um filme de solução estacionária, localizado ao redor da superfície sólida da resina.
3. Os prótons hidratados são liberados dos locais de troca na superfície da resina. Consequentemente, a espécie de Zr deve difundir-se através da partícula de resina em direção a um local ionizado.
4. Ocorre a troca iônica efetiva.
5. Os prótons liberados devem difundir-se a partir da superfície da resina em direção à solução externa através da camada estacionária.

E assim é representada a troca-iônica através das equações a seguir:



Estes cinco estágios do processo de troca descritos acima podem ser resumidos em três: difusão do íon pela camada estacionária, difusão dos íons da interface resina-solução até os sítios ativos presentes no interior da partícula, ou vice-versa e troca iônica.¹⁰¹

Na difusão do íon pela camada estacionária, os fatores que podem afetar a taxa de difusão externa estão a temperatura, a concentração iônica no seio da solução e a extensão da camada limite.¹⁰¹

Entre os fatores que podem afetar a difusão dos íons da interface resina-solução até os sítios ativos presentes no interior da partícula, ou vice-versa estão o raio e a carga iônica dos íons em difusão, além do tamanho dos poros da resina. Em geral, as etapas de difusão no filme e/ou difusão na resina são as limitantes do processo de transferência de massa em um sistema de troca iônica.¹⁰¹

E por fim, ocorre a troca iônica propriamente. Assim, é importante salientar, que independentemente das hipóteses e mecanismos utilizados para explicar a transferência de massa nos processos de troca iônica, a eletroneutralidade deve ser mantida, pois o processo de troca iônica é estequiométrico.¹⁰¹

3.2.2. Análise Elementar (CHN, FRX/EDX) e Análise Termogravimétrica (TG)

O estudo da composição das resinas utilizadas foi feito pela combinação das técnicas de CHN/FRX/EDX e TG/DTG.

Inicialmente, determinou-se a quantidade de H₂O presente no material, utilizando-se do resultado obtido pela curva termogravimétrica da resina protônica (26,69%) e impregnada com zircônio (26,86%). Em seguida, por meio dos resultados da técnica de CHN, foi possível determinar a quantidade percentual dos elementos C e H presentes na amostra. O percentual total de H da amostra foi então corrigido por meio da subtração do conteúdo de H presente na quantidade de água determinada por TG. Por fim, com o uso da técnica FRX/EDX, foi possível determinar a quantidade percentual de S, adicionando-se ao resultado os valores experimentais obtidos por CHN e TG, além do valor teórico de O esperado para o grupo sulfônico da resina (-SO₃H). A Tabela 7 apresenta a compilação da composição química elementar para o material hidratado e anidro.

Tabela 7. Análise elementar da resina protônica (RP).

Elementos (% m/m)					
RP	C ^a	H ^b	S ^c	O ^d	H ₂ O ^e
Hidratada	39,71	3,37	12,14	18,18	26,69
Anidra	54,17	4,60	16,56	24,79	-
Elementos (mol/mol)					
Anidra	8,73	8,83	1	3	-

^aValor determinado por CHN. ^bValor determinado por CHN subtraído a %H da água. ^cValor determinado por FRX/EDX. ^dValor teórico calculado a partir da %S. ^eValor determinado por TG.

Os resultados da Tabela 7 evidenciam que a resina hidratada apresenta quase 27% de H₂O em relação a sua massa total. Esses valores são esperados, pois segundo Cunha (2006)¹⁰³ o volume de água de uma resina trocadora iônica pode constituir mais de 50% de sua massa, pois elas tendem a inchar em contato com água.

A partir da porcentagem corrigida para a resina anidra, foi possível calcular a razão molar dos elementos relativa ao enxofre. Os resultados mostraram uma proporção 3:1 para relação O:S, valor esperado devido ao conteúdo teórico de O inserido nos cálculos, e aproximadamente 9:1 para C:S, evidenciando uma alta densidade de sítios de -SO₃H na rede polimérica, o que interfere diretamente a atividade catalítica deste catalisador.

Liu *et al.* (2009)¹⁰⁴ reportaram a análise elementar para a mesma resina estudada neste trabalho (Dowex® 50WX8-100). No entanto, a análise realizada pelos autores não determinou a quantidade de água, nem o conteúdo de H dos grupos -SO₃H, de modo que as proporções O:S e C:S são mais elevadas, 3,89:1,00 e 10,07:1,00, respectivamente. Portanto, os resultados desses autores não permitem o estudo minucioso das relações elementares como os resultados derivados deste trabalho.

Já a resina protônica impregnada com espécies de Zr apresentou a compilação da composição química elementar para o material hidratado e anidro, conforme Tabela 8.

Tabela 8. Análise elementar da resina impregnada com espécies de Zr (RPZr).

RPZr	Elementos (% m/m)					
	C ^a	H ^b	S ^c	O ^d	M ^e	H ₂ O ^f
Hidratada	32,31	1,05	7,50	11,23	21,06	26,86
Anidra	44,18	1,44	10,26	15,35	28,77	-
Elementos (mol/mol)						
Anidra	11,50	4,46	1,00	3,00	0,11	-

^aValor determinado por CHN. ^bValor determinado por CHN subtraído a %H da água. ^cValor determinado por FRX/EDX.

^dValor teórico calculado a partir da %S. ^eValor determinado por FRX/EDX. ^fValor determinado por TG.

A partir da porcentagem corrigida para a resina anidra trocada, foi possível calcular a razão molar dos elementos relativa ao S. Os resultados mostraram uma proporção 3:1 para relação O:S, valor esperado devido ao conteúdo teórico de O inserido nos cálculos, e aproximadamente 11:1 para a proporção C:S.

Unindo os dados obtidos na análise elementar e na análise térmica, calculou-se a densidade de sítios -SO₃H, encontrando-se o valor para a resina protônica anidra corresponde a 5,16 mmol. g⁻¹ e na resina protônica com zircônio corresponde a 3,20 mmol.g⁻¹, valores superiores a outros materiais utilizados em catálise, como o heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀¹⁰⁵ (1,04 mmol g⁻¹) e a zeólita HUSY⁸⁸ (0,88 mmol g⁻¹, Si/Al = 5,2).

A redução de sítios ácidos após a impregnação de espécies de Zr é atribuído a forte interação das espécies de zircônio com os sítios ativos, diminuindo a acessibilidade e ocasionando em um maior empacotamento das cadeias poliméricas.

Sabe-se que a capacidade de troca iônica é uma medida direta da quantidade de zircônio incorporado na RP durante o processo de impregnação.¹⁰⁶ Considerando que o [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁺⁸ é a espécie mais estável em solução aquosa e como este reagente apresenta comportamento de *cluster*, foi possível determinar que 0,125 mol.mol⁻¹ é a possibilidade teórica de 100% de troca e levando em conta os dados de CHN/EDX/FRX, no qual o valor da razão molar do metal foi de 0,11 mol.mol⁻¹, logo, tem-se que a capacidade de troca alcançada foi de 91,2%.

De posse desses dados, pode-se inferir que a RP apresenta, majoritariamente, sítios de Bronsted em sua estrutura, enquanto a RPZr possui em sua composição maior quantidade de sítios de Lewis pela sua alta taxa de troca por sítios de Lewis.

3.2.3. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho obtidos a partir da RP e da RPZr (Figura 24 e Tabela 9) exibem:

- (i) banda em 3413 cm^{-1} , relacionada à água de hidratação e ao estiramento do grupo S-OH dos sítios ácidos da resina;
- (ii) bandas em 2929 e 2850 cm^{-1} relacionadas aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo CH_2 , respectivamente e bandas do poliestireno;
- (iii) bandas relacionadas ao grupo sulfônico em 1214 , 1162 e 1126 cm^{-1} (estiramento assimétrico $-\text{SO}_3^-$), 1036 e 1006 cm^{-1} (estiramento simétrico degenerado $-\text{SO}_3^-$), 833 cm^{-1} (estiramento simétrico S-C), 773 cm^{-1} (dobramento CH do benzeno monosubstituído), 673 e 580 cm^{-1} (dobramento simétrico degenerado $-\text{SO}_3^-$).^{107,108}

Tabela 9. Principais bandas de IV para a RP e RPZr.^{107,108}

Posição da banda (cm^{-1})	Grupo
3413	ν_s e ν_{as} (O-H)
2929	ν_{as} (CH_2)
2850	ν_s (CH_2)
1214, 1162, 1126	ν_{as} (SO_3^-)
1036, 1007	ν_s (SO_3^-)
833	ν_s (S-C)
773	ν_s (CH)
673, 580	ν_s (SO_3^-)

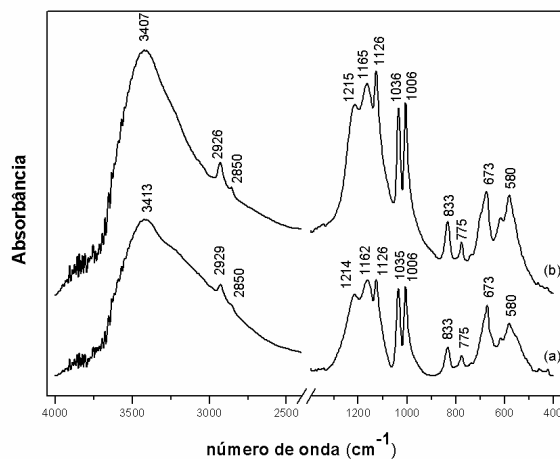


Figura 24. Espectro de infravermelho da (a)RP e (b)RPZr.

Observou-se que os dois espectros de infravermelho médio são semelhantes, não constatando deslocamentos referentes a interações entre o metal e o polímero. Em função disso, outras técnicas analíticas foram empregadas para evidenciar essas interações, dentre elas as análises térmicas.

Por isso, pela técnica de IV não foi possível caracterizar os sítios de Bronsted e de Lewis. Outras técnicas podem ser empregadas como calorimetria com adsorção de piridina dentre outras que serão recomendadas para trabalhos futuros.

3.2.4. Análises térmicas (TG/DTG)

Em geral, assume-se que a estabilidade térmica de uma resina sulfonada é limitada a temperaturas de perdas de grupos sulfônicos e pela resistência térmica do material polimérico.¹⁰² As Figura 25, Figura 26 e a Tabela 10 descrevem as curvas TG/DTG da RP e RPZr.

A primeira zona de perda de massa, entre 24 e 200 °C, com máximo em 89 e 81 °C, respectivamente para RP e RPZr, é atribuída à dessolvatação de água fisicamente adsorvida, uma vez que a resina é higroscópica. Para ambas, a perda de água foi similar, sendo assim a impregnação não alterou o poder higroscópico do material. Este dado está diretamente ligado a atividade catalítica da resina, uma vez que interfere na propriedade de inchamento da estrutura, pois haverá a troca desta água pela solução catiônica.

A segunda zona, com máximo em 308°C (RP) e 398 °C(RPZr), pode ser descrita como a perda dos grupos sulfônicos e poliméricos. O maior valor encontrado para RPZr é justificado pela necessidade de maior energia para que ocorra o rompimento da interação de espécies de zircônio com os sítios ativos que ocasionam um aumento da estabilidade térmica do material.

A terceira zona, com máximo em 691°C (RP) é atribuído ao maior empacotamento das cadeias poliméricas devido a necessidade de uma maior energia para a ruptura da estrutura tridimensional. Já para a RPZr, essa perda é observada em 635 °C, uma vez que já houve a perda dos grupos sulfônicos e um rearranjo da estrutura após a inclusão das espécies de zircônio. Logo, foi observado um menor gasto energético para a degradação da cadeia polimérica.

A quarta zona, entre 700 e 1000 °C, não foi observada perda de massa para ambas as resinas. Porém, para a RPZr foi observada uma maior massa residual referente a presença de óxido de zircônia, 11,49%.

Tabela 10. Valores de perda percentual de massa no TG para a RP e RPZr.

Faixa de temperatura (°C)	Massa (%)	
	RP	RPZr
24 – 200 °C	26,69	26,89
200 -400 °C	24,15	6,88
400 – 700 °C	49,16	54,74
700 – 1000 °C	0	11,49

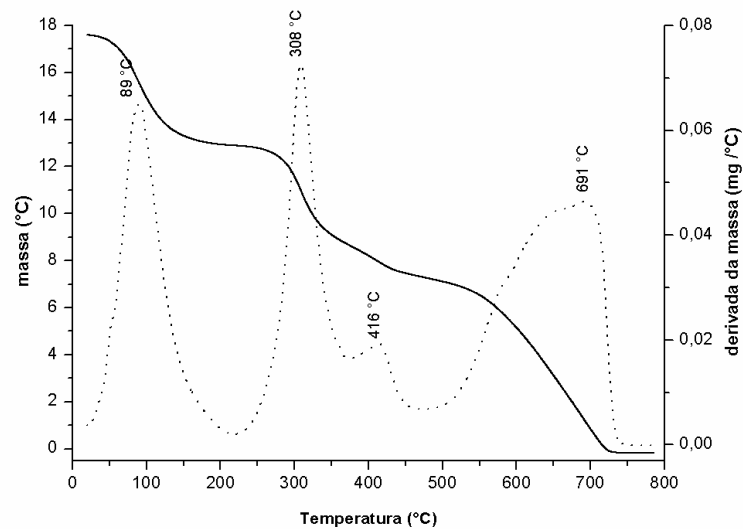


Figura 25. Curvas de TG (—) /DTG(.....) em ar sintético da RP.

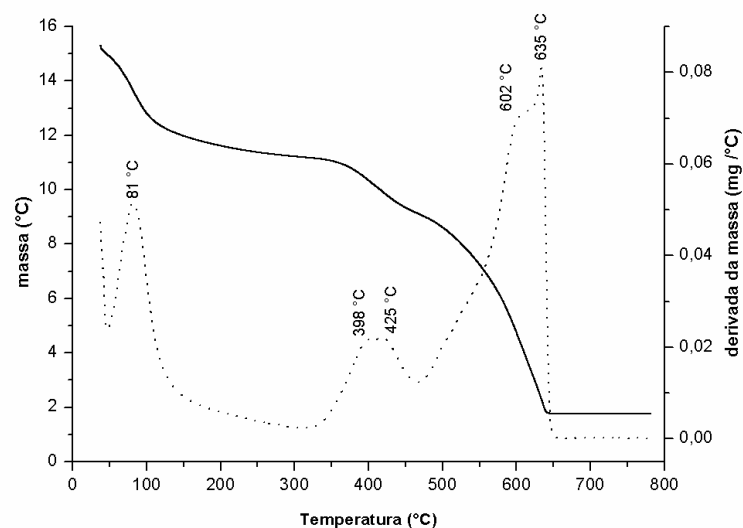


Figura 26. Curvas de TG (—) /DTG(.....) em ar sintético da RPZr.

3.3. Variáveis que influenciam no processo de transesterificação/esterificação no método convencional

Como constatado na sessão 3.1 (caracterização do material graxo de pequi), a matéria-prima utilizada destacou-se pelo elevado teor de AGLs e umidade, além de ter apresentado alto índice de acidez. Esse fato inviabiliza, por aspectos tecnológicos e econômicos, a utilização do processo tradicional de

catálise básica para a produção de biodiesel. Sendo assim, optou-se pela utilização do processo de esterificação/transesterificação simultânea utilizando catálise ácida.

A fim de buscar um novo catalisador heterogêneo ácido, foi proposto a utilização de RTC ácidas fortes impregnadas com espécies de zircônio, que, como apresentada na sessão 3.2(caracterização da resina) apresentou densidade ácida superior a outros catalisadores reportados na literatura, o qual se tornou uma opção viável para aplicação em reações de esterificação/transesterificação.

Desta forma, foram avaliados os melhores parâmetros reacionais, tais como: a razão molar álcool:material graxo, o tipo de álcool, a quantidade de catalisador e a temperatura de reação com o objetivo de se obter a maior conversão do ácido graxo em ésteres etílicos e/ou metílicos.

3.3.1. Tipo de álcool/quantidade de catalisador

Diferentes tipos de álcoois podem ser utilizados nas reações de transesterificação/esterificação simultâneas, incluindo o metanol, etanol, propanol e butanol.

O metanol e o etanol são os mais utilizados na produção de biodiesel. O baixo custo, maior disponibilidade e eficiência do metanol torna-o a primeira escolha para as reações de esterificação/transesterificação. Contudo, o etanol é derivado de fontes renováveis e biologicamente menos prejudicial para o ambiente do que o metanol, além de haver a possibilidade de produção de álcool próxima à unidade de produção do biodiesel. Assim, o etanol é o candidato ideal para a produção de biodiesel no Brasil.^{35 42}

Para as reações de transesterificação/esterificação simultâneas foram utilizados os catalisadores RP e RPZr. Esses são caracterizados por serem polímeros gel insolúveis em metanol e etanol, capazes de trocar íons específicos dentro da rede polimérica, assim como discutido anteriormente.¹⁸ A estrutura do polímero da resina é caracterizada principalmente pela composição do componente de reticulação (normalmente DVB), que vai, em seguida, determinar a sua área de superfície e a sua distribuição do tamanho dos poros.¹⁰⁹ Além disso, sua atividade catalítica também é fortemente dependente da percentagem de inchaço que limita a acessibilidade da mistura reacional aos sítios ativos.¹¹⁰ Esses catalisadores foram relatados ter um bom desempenho em esterificação de EE, mas, inferior na transesterificação.^{111,112}

Foram testados ambos os álcoois (metanol e etanol), alterando-se a quantidade de catalisador não calcinado (de 15 a 25% (m/m)), temperatura de 100 °C e tempo reacional de 1 hora. Os resultados podem ser observados na Tabela 11.

Além das reações catalíticas, foram realizadas reações sem o uso de catalisadores (branco, *vide* Tabela 11) a fim de garantir que a porcentagem de conversão durante a reação catalisada fosse alcançada somente pelo uso dos catalisadores.

Tabela 11. Conversão em ésteres a temperatura de 100 °C, proporção 1:6 (material graxo/álcool) e variando a quantidade de catalisadores.

Quantidade de catalisador (%)	RP		RPZr	
	Conversão utilizando metanol	Conversão utilizando etanol	Conversão utilizando metanol	Conversão utilizando etanol
	(%)	(%)	(%)	(%)
Branco	14,1	21,2	14,1	21,2
15	51,7	85,1	70,6	88,2
20	52,8	83,2	64,7	89,1
25	45,8	87,1	67,4	91,4

A Tabela 11 mostrou que as reações de transesterificação/esterificação simultânea utilizando o catalisador RPZr com etanol conduziu a uma conversão mais alta quando comparado com metanol. Esse comportamento pode estar relacionado com problemas de transferência de massa os quais foram reduzidos devido à solubilidade de moléculas de triacilglicerídeos em etanol.¹¹³ Além disso, de acordo com Rhim *et al.*(2004)¹¹⁴, quando o número de carbono no álcool aumenta à uma diminuição no grau de inchamento da resina, a tornando mais acessiva.

Analisando o efeito da quantidade de catalisador na reação de esterificação/transesterificação verificou-se que para a RPZr o aumento do mesmo favoreceu a conversão da reação, devido ao aumento no número total de sítios ativos disponíveis para que ocorresse a reação¹¹⁵, uma vez que quantidade insuficiente de catalisador resulta na conversão incompleta dos ácidos graxos/triglicerídeos em ésteres. O que não foi observado para a RP, pois pelo resultado existe um limite em que a variação da quantidade de catalisador provoca um aumento insignificativo na conversão, ou seja, a partir daquela quantidade, mesmo aumentando a quantidade de catalisador no meio reacional, não são observadas variações significativas nas conversões.¹¹⁶

Sendo assim, a melhor conversão encontrada para esta variável foi utilizando o etanol como álcool, apresentando um valor de 91,4 % de conversão com a RPZr e 87,1% com a RP. O estudo da influência do catalisador foi necessário para se avaliar a quantidade mínima necessária e viável economicamente para se obter a máxima conversão reacional.

3.3.2. Temperatura

Foram testadas temperaturas reacionais de 100 °C (*vide* Tabela 11) e 80 °C (Tabela 12) utilizando como base a quantidade de 15%, 20% e 25% de catalisador (m/m) e etanol como reagente de partida.

Tabela 12. Conversão em ésteres etílicos a temperatura de 80 °C, proporção 1:6 (material graxo/álcool) e variando a quantidade de catalisadores.

Quantidade de catalisador (%)	RP Conversão (%)	RPZr Conversão (%)
15	79,5	76,2
20	77,7	87,4
25	72,9	88,6

Segundo Feng *et al.*(2010)¹¹⁰, quanto maior a temperatura reacional, maior o valor da conversão em EE, devido ao aumento da cinética reacional e da constante de equilíbrio, o que provoca um aumento de energia cinética média das moléculas, aumentando a probabilidade de colisões. Porém, foi observado experimentalmente que a diferença de conversão entre as temperaturas foi de aproximadamente 3%. Sendo assim, visando aplicações futuras é recomendável que faça o balanço energético dos processos, uma vez que essa diferença pode ser inexpressiva.

3.3.3. Relação mássica material graxo/ álcool

A razão molar (material graxo/álcool) ótima a aplicar nas reações de esterificação/transesterificação depende da matéria-prima e, conseqüentemente, do seu índice de acidez. A presença de uma quantidade de álcool em excesso é essencial para que ocorra as quebras das ligações glicerina-ácido graxo. No entanto, o excesso deve ser evitado, pois como consequência, o processo de recuperação e separação dos produtos será mais difícil, além de aumentar o custo associado ao processo.^{110,117}

Após determinadas as melhores condições reacionais, como a quantidade de catalisador (25%), a temperatura (100 °C) e o álcool(etanol), estudou-se o efeito da razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{etanol}}$ com a finalidade de se obter a maior conversão de ácido oleico a oleato de etila.

Um excesso de etanol foi adicionado para deslocar o equilíbrio químico da reação no sentido da formação do oleato de etila. Para isso, foram realizadas as reações nas proporções reacionais de 1:6, 1:9 e 1:15 (Tabela 13), utilizando-se as melhores condições encontradas nas Tabela 11 e Tabela 12: temperatura de 100 °C e 25% de catalisador (m/m).

Tabela 13. Conversão em ésteres etílicos à temperatura de 100 °C, 25% (m/m) de catalisador e variando as proporções 1:6, 1:9 e 1:15 (material graxo/álcool).

	RP	RPZr
Razão molar	Conversão utilizando etanol (%)	Conversão utilizando etanol (%)
1:6	87,1	91,4
1:9	78,1	82,1
1:15	75,9	81,1

A razão molar dos reagentes afeta significativamente a conversão dos ésteres etílicos, assim como o custo de produção de biodiesel. Nota-se que a melhor razão molar foi a de proporção 1:6, com uma conversão de ésteres etílicos de 91,4%. Isso ocorreu devido à utilização de menos solvente e, conseqüentemente de uma menor contaminação/envenenamento do catalisador na reação de esterificação. No entanto, com maior aumento da relação molar, a conversão em ésteres etílicos se manteve praticamente estável.^{110,117}

3.4. Reações de esterificação/transesterificação pelo método ambientalmente amigável

Atualmente, o caroço de pequi é descartado no meio ambiente, devido à sua complexidade estrutural e morfológica, pois apresenta uma grande quantidade de espinhos e é de difícil quebra, sendo considerado impróprio para o consumo humano e virando um resíduo. Sendo assim, esta fonte de biomassa se destaca, devido a ser uma matéria-prima com potencial barato de produção de biodiesel, pois apresenta altos teores de extratíveis, com AGLs.

Diante dos resultados obtidos na sessão 3.1, em que foi observado um alto teor de extratíveis (40%; m/m), alto índice de acidez (13,8 mg KOH g⁻¹) e altos teores de umidade (7,50 ± 0,78 %) presentes no material graxo do caroço de pequi. Já na sessão 3.2 que mostrou a RTC como um bom catalisador ácido heterogêneo possuindo alta densidade de sítios ácidos em sua estrutura e na sessão 3.3 em que as melhores condições reacionais para a produção de ésteres foram: razão molar de 1:6; temperatura de 100 °C e quantidade de catalisador: 25%. Deste modo, foi proposto um novo processo para a produção de biodiesel, em que tinha como principal objetivo a reutilização do catalisador e agregar as operações unitárias de extração e conversão a ésteres.

Os resultados de conversão em ésteres etílicos (Tabela 14) mostraram que com apenas 6 horas de reação e 50% (m/m) de catalisador, a reação apresentou uma conversão considerável, uma vez que a razão molar utilizada foi de 1:80, pois o sistema de *Soxhlet* precisa de um excesso de etanol para que uma parte do etanol evapore e a outra parte fique no balão para a realização da reação.

Além disso, esse excesso de etanol foi necessário para que ocorresse o deslocamento do equilíbrio da reação em função da formação de ésteres. Entretanto, esse nível excessivo de etanol utilizado

nas reações do método ambientalmente amigável, formou uma camada na superfície do catalisador, bloqueando o acesso do substrato ao sítio ativo, conseqüentemente ocorreu uma redução na atividade catalítica ao longo da reação de esterificação/transesterificação e assim diminui a conversão em ésteres quando comparado ao método convencional (sessão 3.3).

Tabela 14. Reação de transesterificação/ esterificação simultânea no sistema de *Soxhlet*.

Conversão (% v/v)	
1° uso	64,9
2° uso	55,2
3° uso	19,9

Além disso, foi feita a análise de FRX/EDX do éster etílico obtido após a reação de transesterificação/esterificação simultânea não sendo encontrados vestígios de espécies de Zr, o que corrobora com o descrito acima (excesso de etanol), além da desativação do catalisador devido a degradação da cadeia polimérica que é acelerada pela interação das cadeias de carbono com o material graxo.

3.5. Reuso da resina após aplicação no novo processo

Na literatura já é reportado alguns catalisadores, tais como: NaOH¹¹⁸¹¹⁹, KOH¹²⁰ e H₂SO₄¹²¹⁻¹²³, Mg-Zr⁷⁰; hidrotalcitas⁷¹, Mg-Al⁷¹, bissulfato de sódio¹²³ e cloreto de estanho¹²³ no qual são utilizados para a produção de biodiesel em um único sistema reacional, em que ocorre simultaneamente a extração de matérias-primas, contendo altos índices de AGL's, juntamente a reação de esterificação/transesterificação.

A utilização de um catalisador sólido num sistema líquido (catálise heterogênea) pode ter a vantagem de uma fácil separação do catalisador para posterior reutilização. Por essa razão fez-se um pequeno estudo de reutilização da resina.

A redução da conversão em ésteres etílicos ao longo dos ciclos (vide Tabela 14), pode estar relacionado com a recuperação da resina utilizada ter sido apenas por meio da técnica de filtração a vácuo, sem qualquer lavagem ou secagem. Desta forma, os centros ativos da resina ficarão com resíduos das fases orgânica e aquosa provenientes dos ensaios anteriores, não permitindo que a resina atuasse da mesma maneira, além disso, ao longo dos vários processos de transferência para um novo ensaio pode ter ocorrido a perda da resina. Como sempre foi utilizada a mesma massa de matéria-prima e de volume de etanol, o fato de se ter utilizado menos catalisador, poderá também ter influenciado os resultados obtidos.¹²⁴

Sendo assim, a Tabela 15 mostra os resultados do reuso do catalisador RPZr após a realização nas reações de transesterificação/esterificação em um sistema fechado de *Soxhlet*, utilizando os seguintes parâmetros reacionais: temperatura: 100 °C; sob agitação constante; catalisador: 50% (m/m); tempo reacional: 6 horas e etanol como solvente.

Tabela 15. Análise elementar da resina após a utilização no processo e o seu reuso.

Análise elementar da resina RPZr (CHN/FRX/EDX)	
1ºCiclo	C: 44,6/ H:5,1/ S:12,5/ O:18,7/ Zr: 19,1
2ºCiclo	C: 41,9/ H:4,6/ S:12,1/ O:18,8/ Zr: 22,1
3ºCiclo	C: 41,5/ H:4,1/ S:12,3/ O:18,5/ Zr: 23,6

Observou-se que ao longo dos ciclos a quantidade de carbono diminuiu e a de zircônio aumentou, o que indica está ocorrendo a lixiviação de estruturas carbônicas para o meio reacional. Uma vez que houve um colapso da estrutura, o que dificultou a acessibilidade aos sítios ativos, promovendo a desativação do catalisador após o 3ºCiclo, sendo comprovado pela menor valor conversão, 19,9%.

Esse fato pode ser comprovado pela análise de TG/DTG (Tabela 16) da amostra antes do uso (vide Figura 26) e após o 3ºCiclo (Figura 27). A primeira zona de perda mássica, entre 24 e 200 °C, a RPZr 3ºciclo apresentou em sua estrutura uma menor quantidade de água fisicamente adsorvida. Este dado está diretamente ligado a atividade catalítica da resina, uma vez que interfere na propriedade de inchamento da estrutura e na acessibilidade aos sítios ativos, pois haverá a troca desta água pela solução catiônica.

Na segunda zona de perda mássica (200 a 400 °C), a RPZr 3ºCiclo apresentou uma maior perda em relação a RPZr. Esse fato é justificado pela perda dos grupos sulfônicos e poliméricos, além dos compostos orgânicos associados aos sítios ativos após o seu uso, o que ocasionou em um menor empacotamento da estrutura em função do colapso prematuro da estrutura.

Já na terceira zona de perda mássica (400 a 800 °C), a RPZr 3ºCiclo apresentou uma menor perda, quando comparada com a RPZr. Este fato se deve a perda das estruturas não danificadas após os ciclos. Ou seja, comprova-se o dano na estrutura do catalisador, após o reuso, o qual deveria ter apresentado uma maior perda de massa nessa faixa.

Na quarta zona observou-se uma pequena diferença nas perdas mássicas entre as duas resinas e estudos relacionados a lixiviação serão considerados em trabalhos futuros.

Tabela 16. Valores de perda percentual de massa no TG para a RPZr e RPZr 3ºCiclo.

Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	
	RPZr	RPZr 3ºCiclo
24 – 200 °C	26,89	16,25
200 -400 °C	6,88	38,52
400 – 800 °C	54,74	35,47
800 – 1000 °C	11,49	9,76

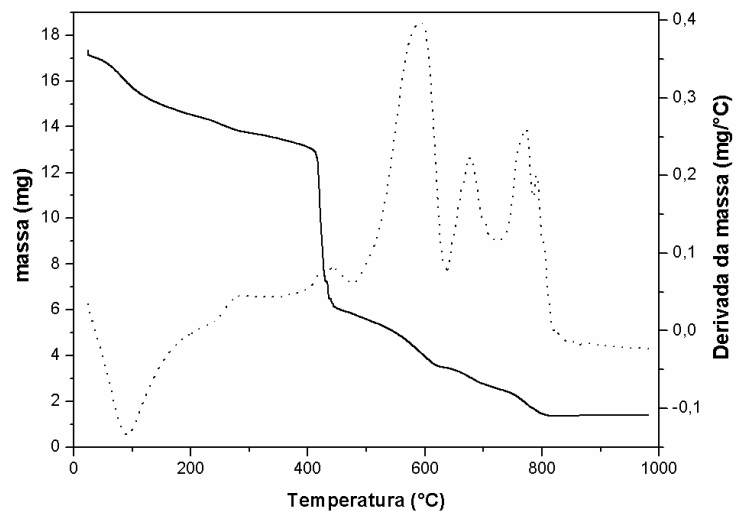


Figura 27. Curvas de TG (—) /DTG(.....) em ar sintético da RPZr 3°Ciclo.

Conclusões e Perspectivas

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Devido à complexidade da estrutura morfológica apresentada pelo caroço do pequi, que possui uma grande quantidade de espinhos e, além disso, é de difícil quebra, ele é descartado sem possibilidade de aplicação. Diante disso, ele foi triturado, classificado e foi verificado um alto teor de conteúdo de materiais graxos. Visando seu uso a fim de reduzir os gases gerados pela sua biodigestão pelo meio ambiente, viu-se que a melhor rota de aproveitamento é a extração e produção de biodiesel. Em função dos resultados apresentados neste trabalho, as conclusões obtidas foram:

A umidade obtida do material graxo do caroço de pequi foi de $7,50 \pm 0,78\%$, o que é consequência do alto teor de extratíveis presentes na espécie encontrada na região centro-oeste.

Após a extração do material graxo com etanol foi obtido um teor de 55,2% de ácidos graxos insaturados e 40,5% representam ácidos graxos saturados. A fim de estudar a melhor rota para a produção de biodiesel, o índice de acidez foi determinado como sendo $13,8 \text{ mg KOH g}^{-1}$, valor não adequado para a produção convencional. Sendo assim, a melhor rota para conversão do material graxo em biocombustível foi as reações de esterificação/transesterificação simultâneas. Logo, a catálise ácida foi a melhor opção para evitar reações paralelas ao processo.

A fim de buscar um novo catalisador heterogêneo ácido, foi proposto a utilização de resinas catiônicas impregnadas com espécies de zircônio. Os resultados obtidos através das técnicas de caracterização, tais como CHN/FRX/EDX evidenciaram que a densidade de sítios $-\text{SO}_3\text{H}$ na resina protônica anidra corresponde a $5,16 \text{ mmol g}^{-1}$ e, na resina protônica com zircônio corresponde a $3,20 \text{ mmol g}^{-1}$, valor superior a outros materiais já relatados na literatura.

Ainda sobre a caracterização dos catalisadores, a análise termogravimétrica (TG/DTG) mostrou que a estabilidade térmica da resina é limitada pela estabilidade do grupo sulfônico e pela resistência térmica do material polimérico sendo possível assinalar três etapas de perda de massa.

Com relação a aplicação destes catalisadores em reações de esterificação/transesterificação em minirreatores de 5 mL utilizando o método convencional, as melhores condições reacionais encontradas foi de: razão molar de 1:6; temperatura de 100°C e quantidade de catalisador: 25%, obtendo-se conversões de 87,1% e 91%, respectivamente para RP e RPZr.

Visando a redução de uma operação unitária do sistema, tornando-o mais eficiente, foi empregada a RPZr, sob as condições reacionais: razão molar de 1:80; temperatura de 100°C e quantidade de catalisador: 50% em um *Soxhlet* a fim de propor a extração simultânea a produção de biodiesel. O sistema necessita de aprimoramento, porém já apresentou conversão de 64,9%, podendo o catalisador ser reutilizado. Para chegar à conversão desejada e atender às normas da ANP, recomenda-se a aplicação desse produto em um segundo reator ou estudar e otimizar o processo.

Conseqüentemente, o uso dos catalisadores sólidos ácidos tem vantagens como: a fácil separação do meio, ausência de problemas de corrosão por ser sólido, redução do número de etapas de

purificação dos produtos, possibilidade de serem reutilizados e viabilizar da produção do biocombustível por processo contínuo com reatores de leito fixo. Sendo assim, os catalisadores heterogêneos ácidos que promovam simultaneamente as reações de transesterificação de triglicerídeos e de esterificação dos ácidos graxos livres são substitutos promissores dos catalisadores homogêneos básicos.

O trabalho ainda objetivou um estudo do reuso dos catalisadores. Os testes foram realizados e os resultados até o 2º Ciclo foram satisfatórios. Já no 3º Ciclo, o catalisador foi desativado devido a interação entre a matéria-prima com as cadeias de carbono do catalisador.

O uso do éster etílico de ácidos graxos obtidos não pode ser empregado e nem comercializado ainda por diversos fatores: não está em conformidade com as normas da ANP, falta de investimento de reatores específicos a fim de se modificar as plantas industriais de produção de biodiesel, além de no Brasil não existir planta de produção em larga escala utilizando condições adequadas as reações de esterificação com catálise ácida.

Sendo assim, propõe-se estudos que devem ser realizados para melhor compreensão das características tanto do catalisador, quanto das reações de esterificação/transesterificação⁷³ tais como: (i) otimização do processo proposto; (ii) estudo deste catalisador em outras reações; (iii) analisar os éster etílico obtido a fim de atender às normas da ANP. (iv) avaliar a atividade catalítica por meio do TON e TOF para materiais heterogêneos empregados.

Referências

REFERÊNCIAS

1. Chopra, J., Dineshkumar, R., Bhaumik, M., Dhanarajan, G., Kumar, R. e Sen, R. (2016). Integrated in situ transesterification for improved biodiesel production from oleaginous yeast: a value proposition for possible industrial implication. *RSC Advances*, 6(74), 70364-70373.
2. Banković-Ilić, I. B., Stojković, I. J., Stamenković, O. S., Veljkovic, V. B. e Hung, Y. T. (2014). Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. *Renewable and sustainable energy reviews*, 32, 238-254.
3. Balat, M. e Balat, H. (2010). Progress in biodiesel processing. *Applied energy*, 87(6), 1815-1835.
4. Pimentel, D e Pimentel, M. (2006). Global environmental resources versus world population growth. *Ecological economics*, 59(2), 195-198.
5. Disponível em <http://www.anp.gov.br/?id=470> acessado dia 27/08/2016 as 18:28.
6. Torso e Minutti. (2006) Análise e Perspectivas Ambientais Referentes à Aplicações da Biomassa como Fonte de Energia Alternativa. Monografia Unicamp. São Paulo.
7. Asri, N. P., Machmudah, S., Budikarjono, K., Roesyadi, A. e Goto, M. (2013). Palm oil transesterification in sub-and supercritical methanol with heterogeneous base catalyst. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 72, 63-67.
8. Pinto, A. C., Guarieiro, L. L., Rezende, M. J., Ribeiro, N. M., Torres, E. A., Lopes, W. A., Andrade, J. B. D. (2005). Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16(6B), 1313-1330.
9. Daud, N. M., Abdullah, S. R. S., Hasan, H. A. e Yaakob, Z. (2015). Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 487-508
10. Popp, J., Harangi-Rákos, M., Gabnai, Z., Balogh, P., Antal, G. e Bai, A. (2016). Biofuels and their co-products as livestock feed: global economic and environmental implications. *Molecules*, 21(3), 285.
11. Khanna, M., Scheffran, J. e Zilberman, D. (2010). Bioenergy economics and policy: introduction and overview. In *Handbook of bioenergy economics and policy* (pp. 3-13). Springer New York.
12. Doornbosch, R. e Steenblik, R. (2007). Biofuels. Is the curse worse than the disease?.
13. Fargione, J., Hill, J., Tilman, D., Polasky, S. e Hawthorne, P. (2008). Land clearing and the biofuel carbon debt. *Science*, 319(5867), 1235-1238.

14. Demirbas, A. (2011). Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, 88(1), 17-28.
15. Saiao, M.G.C.M. (2009) Implementação de uma central a biomassa: análise de sustentabilidade ambiental e econômica. Dissertação de Mestrado. Universidade Técnica de Lisboa. Portugal.
16. Rathore, D., Nizami, A. S., Singh, A.e Pant, D. (2016). Key issues in estimating energy and greenhouse gas savings of biofuels: challenges and perspectives. *Biofuel Research Journal*, 3(2), 380-393.
17. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064> acessado dia 27/08/2016 as 21:28.
18. Lam, M. K., Lee, K. T.e Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnology advances*, 28(4), 500-518.
19. Ghesti, G. F. (2006). Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia Raman. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília, Brasília.
20. Ferrero, G. O., Almeida, M. F., Alvim-Ferraz, M. C. M.e Dias, J. M. (2014). Water-free process for eco-friendly purification of biodiesel obtained using a heterogeneous Ca-based catalyst. *Fuel Processing Technology*, 121, 114-118.
21. Lee, A. F., Bennett, J. A., Manayil, J. C.e Wilson, K. (2014). Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7887-7916.
22. Takase, M., Zhang, M., Feng, W., Chen, Y., Zhao, T., Cobbina, S. J., ... & Wu, X. (2014). Application of zirconia modified with KOH as heterogeneous solid base catalyst to new non-edible oil for biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 80, 117-125.
23. Manríquez-Ramírez, M., Gómez, R., Hernández-Cortez, J. G., Zúñiga-Moreno, A., Reza-San Germán, C. M.e Flores-Valle, S. O. (2013). Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO–NaOH, MgO–KOH and MgO–CeO₂ as solid basic catalysts. *Catalysis today*, 212, 23-30.
24. Haas, M. J., McAloon, A. J., Yee, W. C.e Foglia, T. A. (2006). A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource technology*, 97(4), 671-678.
25. Demirbas, M. F.e Balat, M. (2006). Recent advances on the production and utilization trends of biofuels: a global perspective. *Energy Conversion and Management*, 47(15), 2371-2381.

26. Shahir, V. K., Jawahar, C. P.e Suresh, P. R. (2015). Comparative study of diesel and biodiesel on CI engine with emphasis to emissions—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 686-697.
27. Disponível em <http://www.jusbrasil.com.br/diarios/102100049/dou-secao-1-14-10-2015-pg-2> acessado dia 27/08/2016 as 21:58.
28. Disponível em: http://www.desenvolvimento.gov.br//arquivos/dwnl_1201279825.pdf acessado dia 28/08/2016.
29. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=82673> acessado dia 02/10/2016 as 16:51.
30. Bozbas, K. (2008). Biodiesel as an alternative motor fuel: production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 542-552.
31. Apostolakou, A. A., Kookos, I. K., Marazioti, C.e Angelopoulos, K. C. (2009). Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. *Fuel Processing Technology*, 90(7), 1023-1031.
32. Hasheminejad, M., Tabatabaei, M., Mansourpanah, Y.e Javani, A. (2011). Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production. *Bioresource technology*, 102(2), 461-468.
33. Go, A. W., Sutanto, S., Ong, L. K., Tran-Nguyen, P. L., Ismadji, S.e Ju, Y. H. (2016). Developments in in-situ (trans) esterification for biodiesel production: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 284-305.
34. Ma, F., Clements, L. D.e Hanna, M. A. (1998). The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *Transactions of the ASAE-American Society of Agricultural Engineers*, 41(5), 1261-1264.
35. Freedman, B. E. H. P., Pryde, E. H.e Mounts, T. L. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61(10), 1638-1643.
36. Rao, B. V. S. K., Mouli, K. C., Rambabu, N., Dalai, A. K.e Prasad, R. B. N. (2011). Carbon-based solid acid catalyst from de-oiled canola meal for biodiesel production. *Catalysis Communications*, 14(1), 20-26.
37. Dawodu, F. A., Ayodele, O., Xin, J., Zhang, S.e Yan, D. (2014). Effective conversion of non-edible oil with high free fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst. *Applied Energy*, 114, 819-826.
38. Rabu, R. A., Janajreh, I.e Honnery, D. (2013). Transesterification of waste cooking oil: process optimization and conversion rate evaluation. *Energy Conversion and Management*, 65, 764-769.

39. Fadhil, A. B., Dheyab, M. M.e Saleh, L. A. (2014). Conversion of fish oil into biodiesel fuels via acid-base catalyzed transesterification. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 36(14), 1571-1577.
40. Associação Brasileira das Indústrias De Óleos Vegetais. 2005. Seminário Biodiesel No Rio Grande Do Sul. In: Seminário Biodiesel no Rio Grande Do Sul. Refap. Anais. *Canoas*, 1, 1-12.
41. Portela, F. M. (2011). Efeito da catálise ácida e alcalina na produção e propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de pinhão-manso. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
42. Guimarães, M. G. (2015). Produção de biocombustível líquido a partir de resíduo agroindustrial: caroço de pequi.. Monografia (Bacharelado em Química Tecnológica). Universidade de Brasília, Brasília.
43. Ghadge, S. V.e Raheman, H. (2005). Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. *Biomass and Bioenergy*, 28(6), 601-605.
44. Felizardo, P., Correia, M. J. N., Raposo, I., Mendes, J. F., Berkemeier, R.e Bordado, J. M. (2006). Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste management*, 26(5), 487-494.
45. Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A.e Goodwin, J. G. (2005). Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(14), 5353-5363.
46. Kulkarni, M. G.e Dalai, A. K. (2006). Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(9), 2901-2913.
47. Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F.e Tang, S. (2006). Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252(1), 107-112.
48. Garcilasso, V. P. (2014). Análise entre processos e matérias-primas para a produção de biodiesel. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo.
49. Dabdoub, M. J., Bronzel, J. L.e Rampin, M. A. (2009). Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, 32(3), 776-792.
50. Jacobson, K., Gopinath, R., Meher, L. C.e Dalai, A. K. (2008). Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(1), 86-91.
51. Cordeiro, C. S., Silva, F. R., Wypych, F.e Ramos, L. P. (2011). Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química nova*, 34(3), 477-486.

52. Zabeti, M., Daud, W. M. A. W.e Aroua, M. K. (2009). Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Processing Technology*, 90(6), 770-777.
53. Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Yamanaka, S.e Hidaka, J. (2008). Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis A: General*, 334(1), 357-365.
54. Di Serio, M., Ledda, M., Cozzolino, M., Minutillo, G., Tesser, R.e Santacesaria, E. (2006). Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(9), 3009-3014.
55. de Azevedo, A. M. M.e Pereira, N. M. (2013). Análise Top-down e Bottom-up de um Programa de Inovação Energética: o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). *Revista Gestão & Conexões*, 2(2), 32-51.
56. Costa, R. S. D. (2011). Implementação de mini-usina piloto para obtenção de biodiesel, a partir de óleos de frituras usados. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
57. Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G.e Chodorge, J. A. (2005). 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*, 106(1), 190-192.
58. Bloch, M., Bournay, L., Casanave, D., Chodorge, J. A., Coupard, V., Hillion, G.e Lorne, D. (2008). Fatty acid esters in Europe: market trends and technological perspectives. *Oil & Gas Science and Technology- Revue de l'IFP*, 63(4), 405-417.
59. Cavalcante, K. S., Penha, M. N., Mendonça, K. K., Louzeiro, H. C., Vasconcelos, A. C., Maciel, A. P.,& Silva, F. C. (2010). Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). *Fuel*, 89(5), 1172-1176.
60. Encinar, J. M., Sánchez, N., Martínez, G.e García, L. (2011). Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. *Bioresource Technology*, 102(23), 10907-10914.
61. Lima, A. D., Silva, A. D. O., Trindade, R. A., Torres, R. P., & Mancini-Filho, J. O. R. G. E. (2007). Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.). *Revista Brasileira de Fruticultura*, 29(3), 695-698.
62. Kulkarni, M. G., Gopinath, R., Meher, L. C.e Dalai, A. K. (2006). Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. *Green Chemistry*, 8(12), 1056-1062.

63. Viana, N. A. (2015). Aproveitamento energético de biomassas residuais florestais do cerrado para produção de gás de síntese por meio do processo de gaseificação. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. Brasília.
64. Moreira, D. C. (2016). Uso de óleos vegetais puros como combustíveis para motores diesel. *Desafios*, 2(2), 240-251.
65. Batista, G. (2016). Extração de ácidos graxos de *Chlorella Pyrenoidosa* assistida por perssurização cíclica: estudo de equilíbrio e caracterização dos extratos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.
66. Adam, F., Abert-Vian, M., Peltier, G. e Chemat, F. (2012). "Solvent-free" ultrasound-assisted extraction of lipids from fresh microalgae cells: a green, clean and scalable process. *Bioresource Technology*, 114, 457-465.
67. Molina, G. E., Medina, R. A., Gimenez, G. A. (1999) Recovery of algal PUFAs. Citado em: Cohen, Z. Chemicals from microalgae. *Taylor & Francis*. Londres.
68. Nunes, A. A. (2013). Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.) com Alta Qualidade: Processo de Refino e Termoestabilidade. Dissertação de Mestrado. Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande. Mato Grosso do Sul.
69. Kwon, M. H., & Yeom, S. H. (2015). Biodiesel production from wet marine microalgae via. *Biotechnology and bioprocess engineering*, 20(3), 593-598.
70. Li, Y., Lian, S., Tong, D., Song, R., Yang, W., Fan, Y., ... & Hu, C. (2011). One-step production of biodiesel from *Nannochloropsis* sp. on solid base Mg–Zr catalyst. *Applied Energy*, 88(10), 3313-3317.
71. Wang, Y. T., Fang, Z., Zhang, F., & Xue, B. J. (2015). One-step production of biodiesel from oils with high acid value by activated Mg–Al hydrotalcite nanoparticles. *Bioresource technology*, 193, 84-89.
72. Zhang, Y., Wong, W. T., & Yung, K. F. (2013). One-step production of biodiesel from rice bran oil catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia via simultaneous esterification and transesterification. *Bioresource technology*, 147, 59-64.
73. Narkhede, N., Singh, S., & Patel, A. (2015). Recent progress on supported polyoxometalates for biodiesel synthesis via esterification and transesterification. *Green Chemistry*, 17(1), 89-107.
74. Borba, C. E. (2009). Estudos do proceso de troca ionica do sistema multicomponente cobre-zinco-sodio utilizando a resina Amberlite IR 120.

75. Vijay, S. (2014). Ion Exchange resins and their applications. *Journal of Drug Delivery & Therapeutics*, 4(4), 115-123.
76. Srikanth, M. V., Sunil, S. A., Rao, N. S., Uhumwangho, M. U., & Murthy, K. R. (2010). Ion-exchange resins as controlled drug delivery carriers. *Journal of Scientific Research*, 2(3), 597.
77. Argersinger Jr, W. J. (1958). Ion exchange resins and membranes. *Annual Review of Physical Chemistry*, 9(1), 157-178.
78. Barbaro, P., & Liguori, F. (2008). Ion exchange resins: catalyst recovery and recycle. *Chemical reviews*, 109(2), 515-529.
79. Craig, P. N. (1953). Synthesis of Ion Exchange Resins. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 57(1), 67-78.
80. Kammerer, J., Carle, R., & Kammerer, D. R. (2010). Adsorption and ion exchange: basic principles and their application in food processing. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(1), 22-42.
81. A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction (2013) "Chapter 2 -Polymer Based Ion Exchange Resin"; A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction, 15-44 Pages: 348. ISBN: 978-1-62417-887-0.
82. Mitsutani, A. (2002). Future possibilities of recently commercialized acid/base-catalyzed chemical processes. *Catalysis today*, 73(1), 57-63.
83. Chakrabarti, A., & Sharma, M. M. (1993). Cationic ion exchange resins as catalyst. *Reactive Polymers*, 20(1-2), 1-45.
84. Disponível em: <http://www.emporiocerrado.org.br/pt-br/> acessado dia 03/09/2016 as 09:57.
85. Technical association of the pulp and paper industry. TAPPI test methods T204 om-88: solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: Tappi Technology Park, 1996. v.1.
86. Firestone, D. (1973). Official Method Cd 3d-63. Acid value. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society.
87. de Macedo, J. L. (2007). Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para aplicação em catálise. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, Brasília.

88. Ghesti, G. F., de Macedo, J. L., Resck, I. S., Dias, J. A., & Dias, S. C. L. (2007). FT-Raman spectroscopy quantification of biodiesel in a progressive soybean oil transesterification reaction and its correlation with ¹H NMR spectroscopy methods. *Energy & Fuels*, 21(5), 2475-2480.
89. Deus, T. N. Extração e caracterização de óleo do pequi (*Caryocar Brasiliensis Camb.*) para o uso sustentável em formulações cosméticas óleo/água. (2008). Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica de Goiás. Goiânia.
90. Marchetti, J. M., & Errazu, A. F. (2008). Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. *Fuel*, 87(15), 3477-3480.
91. Almeida, S. D., Proença, C. E. B., Sano, S. M., & Ribeiro, J. F. (1998). Cerrado: espécies vegetais úteis. *Planaltina: Embrapa-CPAC*, 464.
92. Antunes, E. C., Zuppa Neto, T. O., Antoniosi Filho, N. R., & Castro, S. S. (2006). Utilização do pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) como espécie recuperadora de ambientes degradados no cerrado e fornecedora de matéria prima para a produção de biodiesel. In *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília*.
93. Disponível em:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=oleic+acid&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=pt®ion=BR&focus=product> acessado dia 08/09/2016 as 11:45.
94. Bueno, L. R. S. (2007) Estudo da influência da composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do biodiesel. Dissertação de Mestrado, Universidade Católica do Paraná, Curitiba.
95. Silva, A. E. D. (2010). Estudo do processo enzimático de produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais de fritura. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas. Maceió.
96. Melo, M. A. M. F. (2014). Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
97. Santos, A. F., Araújo, J. H. B., Kwiatkowski, A., & Silva, M. V. (2010). Análise físico-química do óleo de polpa de pequi e aplicação em biscoito doce. Curitiba.
98. Disponível em:
http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC_482_1999.pdf?MOD=AJPERES acessado dia 11/09/2016 as 21:57.

99. Dizge, N., Keskinler, B., & Barlas, H. (2009). Sorption of Ni (II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. *Journal of hazardous materials*, 167(1), 915-926.
100. Elshazly, A. H., & Konsowa, A. H. (2003). Removal of nickel ions from wastewater using a cation-exchange resin in a batch-stirred tank reactor. *Desalination*, 158(1-3), 189-193.
101. Franco, P. E. (2011). Remoção de metais pesados utilizando resinas Amberlist IR-120 em sistema batelada. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná.
102. Siril, P. F., Cross, H. E., & Brown, D. R. (2008). New polystyrene sulfonic acid resin catalysts with enhanced acidic and catalytic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279(1), 63-68.
103. Cunha, O. A. A. (2006) Resinas de Troca Iônica. IBP-Tratamento da água para fins industriais-Resinas de Troca Iônica. São Paulo.
104. Liu, C. H., Chen, B. H., Hsueh, C. L., Ku, J. R., Jeng, M. S., & Tsau, F. (2009). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ni–Ru nanocomposite as catalysts. *international journal of hydrogen energy*, 34(5), 2153-2163.
105. Henz, M. M. (2016) Preparação, caracterização e aplicação de heteropoliácidos modificados com estanho. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. Brasília.
106. Brijmohan, S. B., Swier, S., Weiss, R. A., & Shaw, M. T. (2005). Synthesis and characterization of cross-linked sulfonated polystyrene nanoparticles. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(21), 8039-8045.
107. Nakamoto, K. (1986). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. John Wiley & Sons, Ltd.
108. Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2007). Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. In *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Ltc.
109. Pääkkönen, P. K., & Krause, A. O. I. (2003). Diffusion and chemical reaction in isoamylene etherification within a cation-exchange resin. *Applied Catalysis A: General*, 245(2), 289-301.
110. Feng, Y., He, B., Cao, Y., Li, J., Liu, M., Yan, F., & Liang, X. (2010). Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 101(5), 1518-1521.
111. Chen, X., Xu, Z., & Okuhara, T. (1999). Liquid phase esterification of acrylic acid with 1-butanol catalyzed by solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 180(1), 261-269.

112. Vicente, G., Coteron, A., Martinez, M., & Aracil, J. (1998). Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial crops and products*, 8(1), 29-35.
113. Ghesti, G. F., de Macedo, J. L., Parente, V. C. I., Dias, J. A., & Dias, S. C. L. (2009). Synthesis, characterization and reactivity of Lewis acid/surfactant cerium trisdodecylsulfate catalyst for transesterification and esterification reactions. *Applied Catalysis A: General*, 355(1), 139-147.
114. Rhim, J. W., Park, H. B., Lee, C. S., Jun, J. H., Kim, D. S., & Lee, Y. M. (2004). Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes. *Journal of Membrane Science*, 238(1), 143-151.
115. Colonelli, T. A., & da Silva, C. (2014). Esterificação Heterogênea dos Ácidos Graxos Livres do Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) em Etanol. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, 35(1), 25-38.
116. Vieira, S. S. (2011). Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas. Maceió.
117. Yadav, G. D., & Thathagar, M. B. (2002). Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts. *Reactive and Functional Polymers*, 52(2), 99-110.
118. Georgogianni, K. G., Kontominas, M. G., Pomonis, P. J., Avlonitis, D., & Gergis, V. (2008). Alkaline conventional and in situ transesterification of cottonseed oil for the production of biodiesel. *Energy & Fuels*, 22(3), 2110-2115.
119. Shi, H., & Bao, Z. (2008). Direct preparation of biodiesel from rapeseed oil leached by two-phase solvent extraction. *Bioresource technology*, 99(18), 9025-9028.
120. Pradhan, S., Madankar, C. S., Mohanty, P., & Naik, S. N. (2012). Optimization of reactive extraction of castor seed to produce biodiesel using response surface methodology. *Fuel*, 97, 848-855.
121. Özgül-Yücel, S., & Türkay, S. (2002). Variables affecting the yields of methyl esters derived from in situ esterification of rice bran oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(6), 611-614.
122. Shuit, S. H., Lee, K. T., Kamaruddin, A. H., & Yusup, S. (2010). Reactive extraction and in situ esterification of *Jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel. *Fuel*, 89(2), 527-530.
123. Zhang, L., Wu, H. T., Yang, F. X., & Zhang, J. H. (2015). Evaluation of Soxhlet extractor for one-step biodiesel production from *Zanthoxylum bungeanum* seeds. *Fuel Processing Technology*, 131, 452-457.

124. Marques, C. A. (2014). Utilização de catalisadores heterogêneos na conversão de gorduras animais em biodiesel. Tese de Doutorado. Universidade de Lisboa. Portugal.
125. Suarez, P. A., Santos, A. L., Rodrigues, J. P., & Alves, M. B. (2009). Oils and fats based biofuels: technological challenges. *Química nova*, 32(3), 768-775.
126. Wust, E. (2004). Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade Regional de Blumenau. Santa Catarina.

Anexos

ANEXO 1

Resolução ANP Nº 69, DE 23.12.2014

Tabela I - Especificações do óleo diesel de uso rodoviário.

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO A e B		ABNT NBR	ASTM/EN
		S10	S500		
Aspecto (2) (22) (23)	-	Límpido e isento de impurezas		14954	D4176
Cor	-	(3)	Vermelho (4)		
Cor ASTM, máx. (5)	-	3,0		14483	D1500 D6045
Teor de biodiesel (6)	% volume	(7)		15568	EN 14078
Enxofre total, máx. (21)	mg/kg	10,0 (8)	-	-	D2622 D5453 D7039 D7212 (9)
		-	500	14533 (9)	D2622 D4294 (9) D5453 D7039
Destilação					
10% vol., recuperados, mín.	°C	180,0	Anotar	9619	D86
50% vol., recuperados		245,0 a 295,0	245,0 a 310,0		
85% vol., recuperados, máx.		-	360,0		
90% vol., recuperados		-	Anotar		
95% vol., recuperados, máx		370,0	-		
Massa específica a 20°C	kg/m ³	815,0 a 850,0 (10)	815,0 a 865,0	7148 14065	D1298 D4052
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0		7974 14598	D56 D93 D3828 D7094

Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0	10441	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(11)		14747	D6371
Número de cetano, mín. ou Número de cetano derivado (NCD), mín.	-	48	42 (12)	-	D613 D6890 D7170
Resíduo de carbono Ramsbot-tom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25		14318	D524
Cinzas, máx.	% massa	0,010		9842	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx	-	1		14359	D130
Teor de Água (13), máx.	mg/kg	200	500	-	D6304 EN ISO 12937
Contaminação total (14), máx.	mg/kg	24	-	-	EN 12662
Água e sedimentos, máx (14)	% volume	-	0,05	-	D2709
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (9) (15), máx.	% massa	11	-	-	D5186 D6591 EN
Estabilidade à oxidação (15), máx.	mg/100mL	2,5	-	-	D2274 (17) D5304 (17)
Índice de Acidez (24)	mg KOH/g	Anotar	-	14248	D664 D974
Lubricidade, máx.	µm	(18)			ISO 12156 D6079
Condutividade elétrica, mín. (19)	pS/m	25	25 (20)	- -	D2624 D4308

Nota:

(1) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para óleo diesel obtido de processo diverso de refino e processamento de gás natural ou a partir de matéria-prima distinta do petróleo.

(2) Deverá ser aplicado o procedimento 1 para cada método.

(3) Usualmente de incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel.

(4) O corante vermelho, especificado conforme a Tabela III, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L de acordo com o artigo 12.

(5) Limite requerido antes da adição do corante.

(6) Aplicável apenas para o óleo diesel B.

- (7) No percentual estabelecido pela legislação vigente. Será admitida variação de $\pm 0,5$ % volume. A norma EN 14078 é de referência em caso de disputa para a determinação do teor de biodiesel no óleo diesel B.
- (8) Para efeito de fiscalização nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +5 mg/kg no limite da característica teor de enxofre do óleo diesel B S10, nos segmentos de distribuição e revenda de combustíveis.
- (9) Aplicável apenas para óleo diesel A.
- (10) Será admitida a faixa de 815 a 853 kg/m³ para o óleo diesel B.
- (11) Limites conforme Tabela II.
- (12) Para o óleo diesel A, alternativamente, fica permitida a determinação do índice de cetano calculado pelo método ASTM D4737, quando o produto não contiver aditivo melhorador de cetano, com limite mínimo de 45. No caso de o resultado ser inferior a 45, o ensaio de número de cetano deverá ser realizado. Quando for utilizado aditivo melhorador de cetano, esta informação deverá constar no Certificado da Qualidade.
- (13) Aplicável na produção e na importação do óleo diesel A S10 e A S500 e a ambos os óleos diesel B na distribuição.
- (14) Aplicável na importação, antes da liberação do produto para comercialização.
- (15) Os resultados da estabilidade à oxidação e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos poderão ser encaminhados ao distribuidor até 48 h após a comercialização do produto de modo a garantir o fluxo adequado do abastecimento. A partir de 1º de janeiro de 2015, o resultado do teor hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deverá constar no Certificado da Qualidade no ato da comercialização do produto.
- (16) Excluída.
- (17) Os métodos ASTM D2274 e D5304 aplicam-se apenas ao óleo diesel A.
- (18) Poderá ser determinada pelos métodos ISO 12156 ou ASTM D6079, sendo aplicáveis os limites de 460 μm e 520 μm , respectivamente. A medição da lubricidade deverá ser realizada em amostra com biodiesel, no teor estabelecido pela legislação vigente, em conformidade com o § 9º do Art. 9º.
- (19) Em caso de disputa, a norma ASTM D5453 deverá ser utilizada.
- (20) Em caso de disputa, o produto será considerado como não especificado na característica Aspecto, caso ao menos um entre os parâmetros teor de água e água e sedimentos, para o óleo diesel S500, e um entre os parâmetros teor de água e contaminação total, para o óleo diesel S10, esteja não conforme.
- (21) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e água e sedimentos, para o óleo diesel S500, ou teor de água e contaminação total, para o óleo diesel S10. O produto será reprovado caso ao menos um desses parâmetros esteja fora de especificação.
- (22) Em caso de disputa, a norma ASTM D974 deverá ser utilizada.

ANEXO 2

Resolução ANP Nº 45, DE 25.08.2014

Tabela II- Especificações do óleo biodiesel (B100)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN ISO 12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538(5)
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16296 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (5)

Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx Triacilglicerol, máx	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

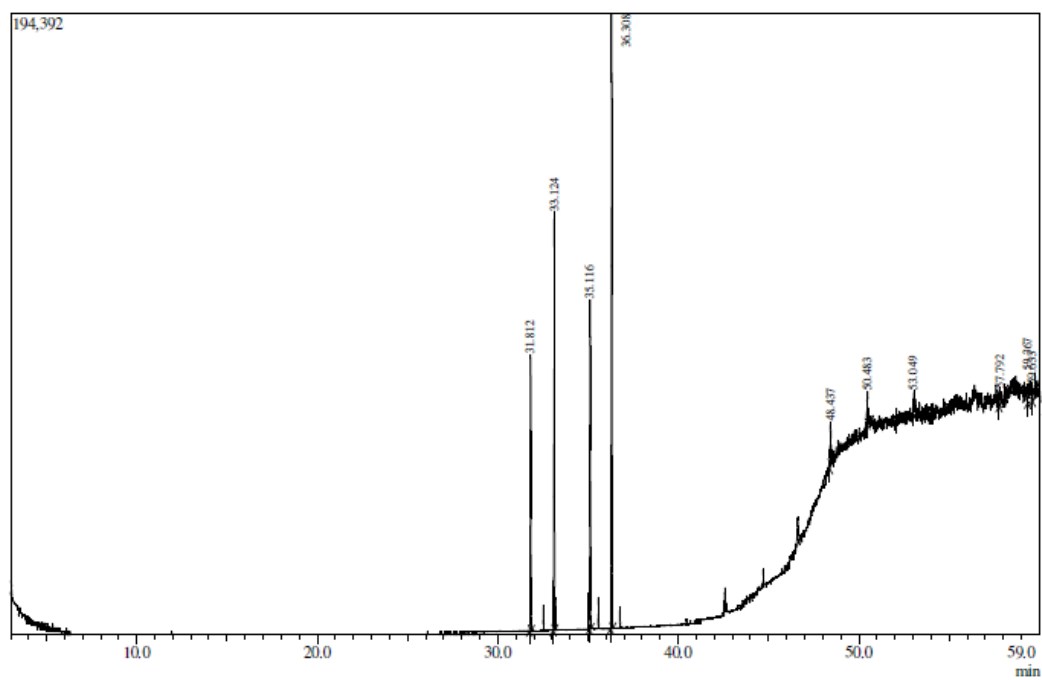
Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.
- (2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.
- (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.
- (12) A estabilidade à oxidação a 110°C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.
- (13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008) (Nota acrescentada pela Resolução ANP Nº 51 DE 25/11/2015).

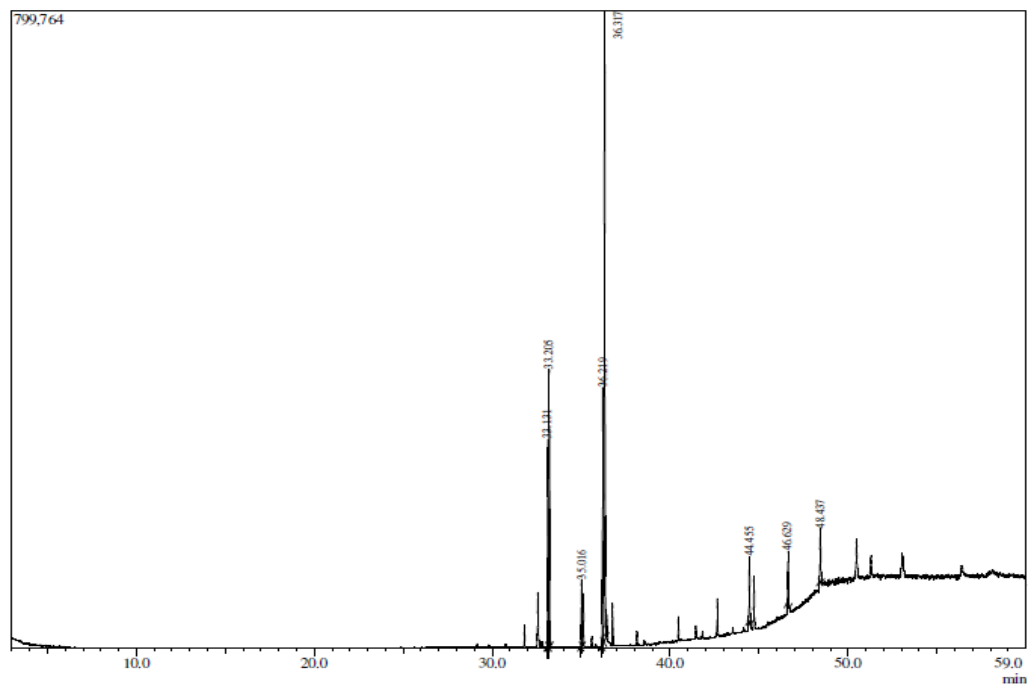
Apêndice

Apêndice 1

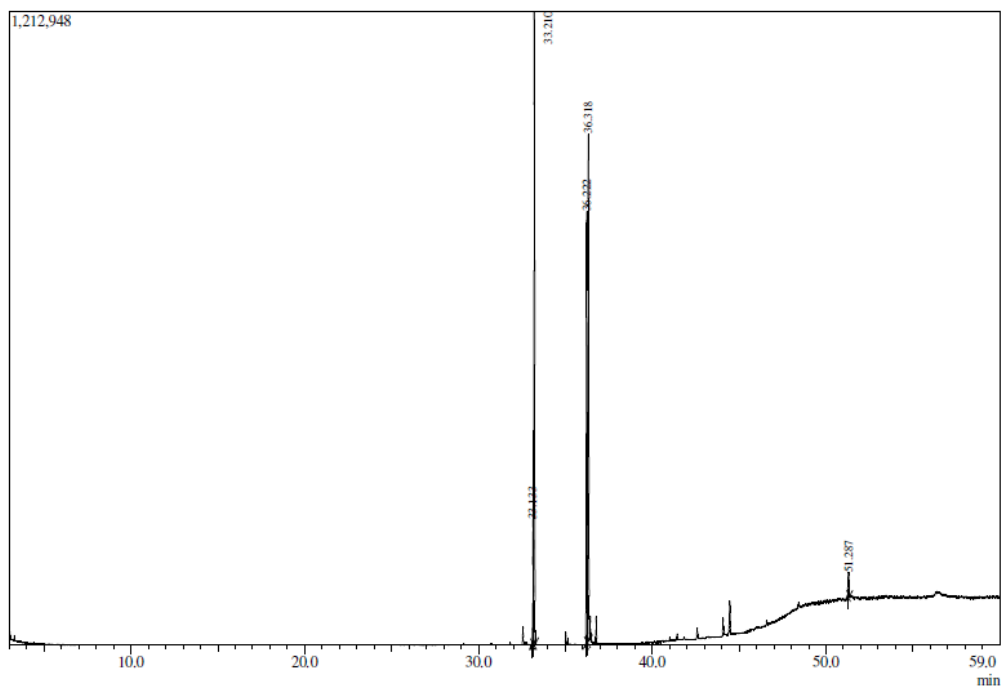
CGEM Hexano: Etanol (2:1, v:v)



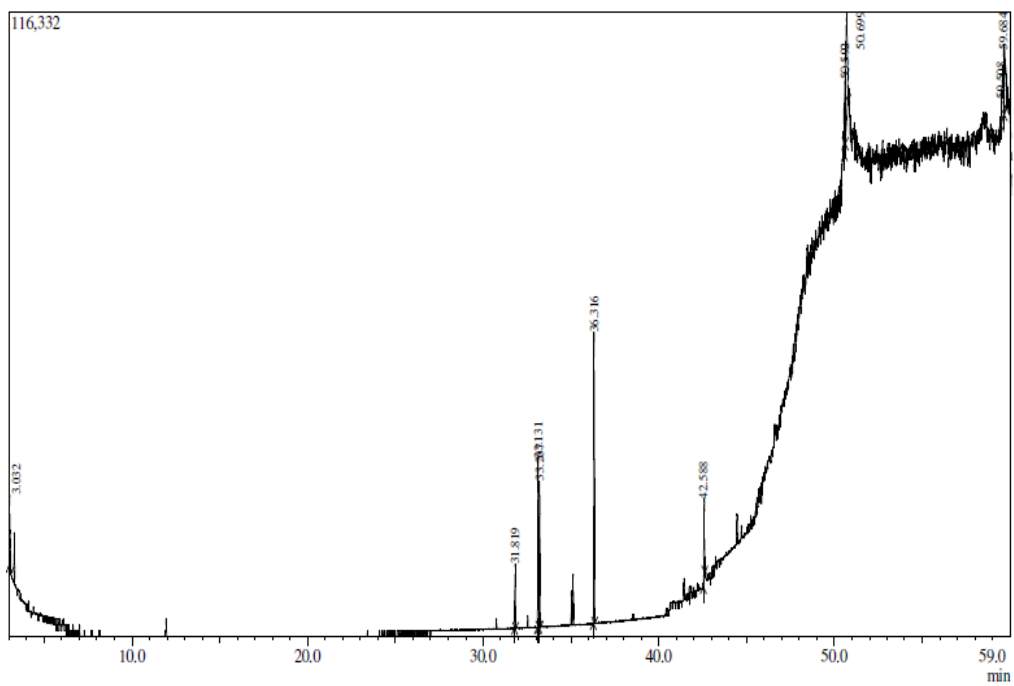
CGEM Hexano: Etanol (1:2, v:v)



CGEM Hexano: Etanol (1:1, v:v)



CGEM Hexano



CGEM etanol

