

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ANGELA MARIA CORREA MOUZINHO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO VEGETAL DE
BABAÇU (*Orbignya martiniana*) EMPREGANDO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS COMERCIAIS**

São Luís - MA
2007

ANGELA MARIA CORREA MOUZINHO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO VEGETAL DE
BABAÇU (*Orbignya martiniana*) EMPREGANDO
CATALISADORES HETEROGÊNEOS COMERCIAIS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva
Coorientador: Prof. Dr. Adelson Pereira Maciel

São Luís - MA
2007

Mouzinho, Angela Maria Correa.

Produção do biodiesel a partir do óleo de babaçu (*Orbignya martiniana*) empregando catalisadores heterogêneos comerciais / Angela Maria Correa Mouzinho. – 2007.

112 f.

Impresso por computador (fotocópia)

Orientador : Fernando Carvalho Silva

Co-orientador : Adeilton Pereira Maciel

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal do Maranhão.

1. Biocombustíveis. 2. Óleo de babaçu-comestível. 3. Catalisadores Heterogêneos. I. Silva, Fernando Carvalho, orient. II. Maciel, Adeilton Pereira, co-orient. III. Título.

CDU 662.756.3

ANGELA MARIA CORREA MOUZINHO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO VEGETAL DE BABAÇU
(*Orbignya martiniana*) EMPREGANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS
COMERCIAIS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Aprovado em 17 / 08 / 2007

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva (Orientador)
Doutor em Química Analítica
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel (Co-Orientador)
Doutor em Físico-Química
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura
Doutor em Química Inorgânica
Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Antonio Carlos da Silva Ramos
Doutor em Engenharia Química
Universidade Federal do Maranhão

A Deus que sempre esteve ao meu lado me dando Força e Sabedoria.

Ao meu Pai pelo constante incentivo e in memoriam à minha Mãe que tanto lutou em vida pelo meu sucesso e seu orgulho.

Aos meus Irmãos pela ajuda de vencer mais uma etapa de minha vida.

Ao meu esposo Eraldo que esteve ao meu lado me dando carinho, dedicação e apoio nesta etapa de minha vida acadêmica.

AGRADECIMENTOS

A Deus nosso Senhor, pela sua presença viva em todos os momentos de minha vida e que sempre esteve ao meu lado desejando compreensão, respeito, felicidade e fé no meu caminho.

A minha família, pelo apoio em todas as minhas decisões.

Ao meu esposo Eraldo B. dos Santos pela dedicação e compreensão que teve comigo nos momentos de dificuldade e alegria de nossas vidas.

Ao Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva, pelo conhecimento, companheirismo e orientação acadêmica.

Aos Profs. Drs. Adeilton, Wilson, Arão, que me deram todo apoio em materiais e conhecimento para conclusão deste trabalho.

Ao Colega Ronaldo e ao Prof. Dr. Oliveira do Laboratório de Divulgação Científica Ilha da Ciência – DEFIS (Departamento de Física) pela confecção de algumas peças do reator, e a Profª Drª Regina C. de Sousa do Laboratório de Caracterização Microestrutural de Materiais – LCMM pelas análises que ajudaram bastante no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Msc. Antonio C. S. Vasconcelos e o Prof. Dr. Jomar S. Vasconcelos – Departamento de Engenharia dos Materiais – CEFET/MA pelo apoio e montagem do reator catalítico para a realização do trabalho.

Ao aluno Adriano Bof de Oliveira Doutorando em Química da Universidade de Bonn – Alemanha pelo material didático cedido para o enriquecimento da pesquisa.

Aos amigos Regina Tavares, Claudilene Fonseca, Hilton Louzeiro, Maria José, Graceniilde, Raimundinha, Janilson, pela grande amizade que tenho por eles.

Aos amigos e colegas do laboratório Adilton, Alexandre, Karlene, Maurício, Marcelle, Jaciene, Ronald, Euzenira, Tâmara, Natividade, Helson, Márcio, Kiany, Jonas, Luzenir, Aníger, Dariana, Maia, Poliana e Ulisses pelos momentos de convivência.

Aos amigos da Central Analítica Janyeid, Luciana, Vivia, Marcelo, Jemmla e Prof^a Cristina, cujo apoio foi satisfatório na realização deste trabalho.

Aos colegas do Mestrado Mônica, Rosiane, Franscristiane, Ianny, Cristiane, Raquel, Gladston, Crediciomar, Arine que também me apoiaram nesta caminhada.

A todos que direta ou indiretamente, também, contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

A CAPES pela bolsa concedida.

“Confie no Senhor com todo o seu coração e não se apoie na sua própria compreensão. Reconheça-o em todos os seus caminhos e Ele dirigirá os seus cursos”.

RESUMO

Atualmente, a produção de biodiesel é feita, principalmente, pela rota catalítica básica homogênea empregando como catalisadores KOH e NaOH. No entanto, essa rota apresenta algumas desvantagens, tais como: a saponificação dos ésteres e a dificuldade de remoção do catalisador. Por outro lado, a rota catalítica heterogênea evita os inconvenientes da catálise homogênea, reduzindo a quantidade de efluentes aquosos gerados no processo e a reutilização dos catalisadores. O presente trabalho teve como objetivo selecionar catalisadores heterogêneos comerciais e avaliar a atividade catalítica na reação de transesterificação do óleo de babaçu com metanol. Neste trabalho, foram empregados carbonatos (Li_2CO_3 , CaCO_3), óxidos (CaO , MgO , La_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO), bases (Ba(OH)_2 mono e octahidratado) e as argilas (bentonita e cálcio marinho). Os testes catalíticos foram acompanhados usando a Cromatografia de Camada Fina. O biodiesel obtido foi analisado físico-quimicamente e caracterizado por cromatografia gasosa e IV. O catalisador selecionado o Ba(OH)_2 mono e octahidratado foi caracterizado pelas técnicas do IV, Microscopia Óptica, DRX, solubilidade e ponto de fusão. Os resultados mostraram que os catalisadores La_2O_3 , Li_2CO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , CaCO_3 , Argila cálcio marinho puro e sódico e a bentonita pura apresentaram baixa atividade catalítica para produção de biodiesel. Por sua vez, os catalisadores CaO , MgO , Argila bentonita sódica e o Ba(OH)_2 mono e octahidratado foram ativos para o biodiesel apresentando conversão acima de 90 %. Foi verificado que o Ba(OH)_2 apresentou bons resultados em relação aos outros catalisadores devido a sua complexidade de interação com as moléculas de álcool na reação que favoreceu uma boa atividade catalítica e seletividade para a produção de biodiesel. A reação de transesterificação utilizando o Ba(OH)_2 monohidratado foi avaliada estatisticamente por um planejamento fatorial 2^4 com pontos centrais, variando o tempo de reação de 1 – 3 horas, a concentração de catalisador 0,2 – 1,0 %, razão molar álcool: óleo entre 6 e 12:1, temperatura entre 80 – 160 °C usando como respostas o rendimento do biodiesel em massa e o teor de ésteres. As melhores condições para o rendimento em massa foram: temperatura de 80 °C, tempo de reação 3 horas, razão molar álcool: óleo 12:1 e concentração do catalisador Ba(OH)_2 monohidratado ativado 0,2 %. O planejamento fatorial mostrou que a variação dos fatores não teve influência significativa na conversão dos ésteres.

Palavras Chaves: biodiesel, óleo de babaçu, catalisador heterogêneo.

ABSTRACT

Nowadays, the biodiesel production is made, mainly, for the basic catalytic route homogeneous using as catalysts KOH and NaOH. However, this route presents some disadvantages, such as: esters saponification and difficult removal of the catalyst. Otherwise, the heterogeneous route catalytic avoids the inconveniences of the homogeneous catalysis, reducing the amount of aqueous effluents generated in the process and the utilization again of the catalysts. The present work had as objective to select commercial heterogeneous catalysts and to evaluate the catalytic activity of them in the transesterification reaction of the babassu oil with methanol. In this work, were used carbonates (Li_2CO_3 , CaCO_3), oxides (CaO , MgO , La_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO) and bases ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ mono and octahidratado) and clays (bentonita and sea calcium). The catalytic tests were monitored using the Thin Layer Chromatography. The biodiesel obtained was analyzed physical-chemically and characterized by Gas Chromatography and Infra red. The selected catalyst the $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mono and octahidratado was characterized by the techniques of the Infra red, Optical Microscopy, DRX, solubility and melting point. The results showed that the catalysts CaO , MgO , La_2O_3 , Li_2CO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , CaCO_3 , pure clay of sea calcium, sodic and pure bentonita presented low catalytic activity for biodiesel production. On the other hand, the catalysts CaO , MgO , sodic bentonita clay and the $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mono and octahidratado were active to the biodiesel obtaining presenting conversion above 90 %. It was verified that the $\text{Ba}(\text{OH})_2$ presented good results in relation to the other catalysts due its complexity of interaction with alcohol molecules in the reaction, what favored a good catalytic activity and selectivity for the production of biodiesel. The reaction transesterification with the $\text{Ba}(\text{OH})_2$ monohidratado was evaluated statistically by a factorial planning 2^4 with central points, varying the time of reaction of 1 - 3 hours, the catalyst concentration 0,2 - 1,0 %, ratio molar alcohol: oil between 6 and 12:1, temperature among 80 - 160 °C using as answers the yield of the biodiesel in mass and the esters content. The best conditions for the yield in mass were: temperature of 80 °C, 3 hours reaction time, ratio molar alcohol: oil 12:1 and concentration of the catalyst $\text{Ba}(\text{OH})_2$ monohidratado activated 0,2 %. The factorial planning showed that the variation of the factors didn't have significant influence in the conversion of the esters.

Key words: biodiesel, babassu oil, heterogeneous catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas da reação de metanólise de um triglicerídeo	7
Figura 2: Equação geral de transesterificação de triacilgliceróis, onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos	7
Figura 3: Venda de óleo diesel pelas distribuidoras nas regiões brasileiras.....	12
Figura 4: Reação de KOH com ROH, com conseqüente introdução de água no meio reacional da transesterificação de óleos vegetais.	19
Figura 5: Saponificação dos ésteres	19
Figura 6: Mecanismos da reação catalítica heterogênea	21
Figura 7: Montagem do Reator Catalítico	38
Figura 8: Fluxograma da produção de biodiesel	39
Figura 9: Processo de lavagem do biodiesel.....	42
Figura 10: Análise cromatográfica do óleo de babaçu e da mistura reacional utilizando o $Ba(OH)_2.H_2O$ com obtenção do biodiesel de babaçu metílico coletado em intervalos diferentes da reação. (R1).....	54
Figura 11: Análise cromatográfica do óleo de babaçu e da mistura reacional utilizando $CaCO_3$ que não observou-se conversão em biodiesel. Sendo (A) o óleo de babaçu e (B) a mistura reacional. (R2)	54
Figura 12: Cromatograma do biodiesel de babaçu utilizando $Ba(OH)_2.H_2O$	61
Figura 13: Espectros na região do infravermelho. Sendo (A) óleo de babaçu e (B) biodiesel de babaçu metílico.....	61
Figura 14: DRX da amostra de $Ba(OH)_2.8H_2O$ puro	64
Figura 15: DRX da amostra de $Ba(OH)_2.8H_2O$ ativado $120^\circ C$	65
Figura 16: Difratoograma de raios-X da amostra de $Ba(OH)_2.8H_2O$ ativado $200^\circ C$. Sendo para o $Ba(OH)_2.H_2O$, para o $Ba(OH)_2$, para o $Ba(OH)_2.3H_2O$, para o BaO	66

Figura 17: Imagens dos catalisadores de hidróxido de bário puro	67
Figura 18: Imagens dos catalisadores hidróxido de bário ativado a 120 °C.....	67
Figura 19: Imagens do catalisador Ba(OH) ₂ .8H ₂ O a 200 °C.....	69
Figura 20: Espectro na região do Infravermelho do hidróxido de bário. Sendo (A) para o hidróxido de bário ativado a 120 °C, (B) para octahidratado ativado a 120 °C e o (C) para o octahidratado ativado a 200 °C.....	70
Figura 21: Efeitos e interações calculados em pontos percentuais para o rendimento do biodiesel do planejamento fatorial 2 ⁴ do biodiesel de babaçu metílico.....	76
Figura 22: Efeito do tempo de reação para o rendimento do biodiesel de babaçu metílico.....	78
Figura 23: Efeito da razão molar álcool: óleo para o rendimento do biodiesel de babaçu metílico	79
Figura 24: Efeito da concentração de catalisador para o rendimento do biodiesel de babaçu metílico	80
Figura 25: Efeito da temperatura para o rendimento do biodiesel de babaçu metílico ..	81
Figura 26: Efeitos e interações calculados em pontos percentuais (pp) para o teor de ésteres do planejamento fatorial 2 ⁴ do biodiesel de babaçu metílico	82
Figura 27: Fragmentos da estrutura do hidróxido de bário com metal-oxigênio nas camadas do Ba(OH) ₂ (MeOH) ₂ (MeOH).....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificações exigidas pela ANP para o biodiesel puro ou “B100”.....	9
Tabela 2: Composição do óleo de babaçu	15
Tabela 3: Características físico-químicas do óleo de babaçu.....	15
Tabela 4: Reagentes: pureza e fabricante	30
Tabela 5: Composição ácida ou básica dos catalisadores.....	36
Tabela 6: Condições cromatográficas.....	45
Tabela 7: Fatores do planejamento fatorial 2^4 para biodiesel metílico de babaçu.....	50
Tabela 8: Planejamento fatorial 2^4 para o biodiesel metílico de babaçu	51
Tabela 9: Análises físico-químicas do óleo de babaçu.....	52
Tabela 10: RFs (Tempo de retenção) do óleo de babaçu e do biodiesel metílico	55
Tabela 11: Conversão dos ésteres metílicos do óleo de babaçu para os diferentes compostos testados	55
Tabela 12: Análises físico-químicas do biodiesel de babaçu metílico empregando o $Ba(OH)_2.H_2O$	59
Tabela 13: Composição média dos ésteres metílicos e de ácidos graxos no óleo de babaçu empregando o $Ba(OH)_2.H_2O$	60
Tabela 14: Absorção dos espectros do IV dos ésteres metílicos e do óleo de babaçu ...	62
Tabela 15: Absorção dos espectros IV dos catalisadores hidróxido de bário mono e octahidratado	70
Tabela 16: Determinação do Ponto de fusão do catalisador hidróxido de bário	72
Tabela 17: Conversões obtidas na transesterificação do óleo de babaçu	74

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ABRASEM – Associação Brasileira de Sementes e Mudanças

ANFAVEA – Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

ASTM – American Society for Testing and Materials.

BIOMA – Bio Energia do Maranhão.

CCF – Cromatografia de Camada Fina.

CEN - Comité Européen de Normalisation.

CEPLAC – Comissão Executiva para o Plano de Lavoura Cacaueira.

CG /DIC - Cromatografia a Gás com Detector de Ionização em Chama.

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética.

FAPCEN - Fundação de Apoio a Pesquisa do Corredor de Exportação Norte.

INT – Instituto Nacional de Tecnologia.

ISO - International Organization for Standardization

JCPDS – Centro Internacional para dados de Difração.

MCT – Ministério da Ciência e Tecnologia.

MDA – Ministério do Desenvolvimento Agrário.

MDL - Mecanismo de Desenvolvimento Limpo.

NASA – National Aeronautics and Space Administration.

OLEAMA – Oleaginosas do Maranhão.

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.

PROBIODIESEL – Programa Brasileiro Tecnológico do Biodiesel.

RBTB – Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel.

REFAP – Refinaria Alberto Pasqualini.

SINDICOM – Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes.

SIDOLEO – Sindicato Intermunicipal das Indústrias de Óleos Vegetais e de Produtos Químicos e Farmacêuticos no Estado do Maranhão.

SMAOFD – Standard Methods for the Analysis of oils, fats and derivatives.

UFOP – Union zur Förderung von Oel – und Proteinpflanzen e.V.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.2 Os catalisadores empregados na produção de biodiesel	17
3 OBJETIVOS.....	28
3.1 Objetivo geral.....	28
3.2 Objetivos específicos.....	28
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	29
4.1 Reagentes	29
4.2 Equipamentos e acessórios	30
4.3 Aquisição da matéria prima	32
4.4 Metodologias.....	32
4.4.1 <i>Análise físico-química do óleo de babaçu (Orbigynia martiniana)</i>	32
4.4.1.1 Índice de Acidez (I.A.) - SMAOFD 2.201	32
4.4.1.2 Índice de Iodo (I.I.) – SMAOFD 2.205	33
4.4.1.3 Índice de Peróxido (I.P.) – SMAOFD 2.501	33
4.4.1.4 Umidade	34
4.4.1.5 Percentagem de ácidos Graxos Livres (% A.G.L.)	35
4.5 Seleção dos catalisadores.....	35
4.6 Montagem do reator catalítico	37
4.7 Testes catalíticos	38
4.7.1 <i>Pré-tratamento do óleo de babaçu semi-refinado e dos catalisadores</i>	39
4.7.2 <i>Reação de transesterificação</i>	40
4.7.3 <i>Análise qualitativa da taxa de conversão dos ácidos graxos por cromatografia de camada fina (CCF)</i>	41
4.7.4 <i>Decantação</i>	41
4.7.5 <i>Purificação do biodiesel metílico de babaçu</i>	42
4.7.6 <i>Análises físico-químicas dos ésteres metílicos de babaçu</i>	43

4.7.6.1	Determinação da massa específica	43
4.7.6.2	Determinação da viscosidade cinemática.....	44
4.7.6.3	Teor de ésteres e glicerina	44
4.7.7	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho</i>	45
4.7.7.1	Preparo das pastilhas de KBr.....	45
4.7.7.2	Análise em pastilhas de KBr	46
4.8	Análises físico-químicas do catalisador selecionado para produção de biodiesel de babaçu metílico	46
4.8.1	<i>Difração de Raios-X</i>	46
4.8.2	<i>Microscopia óptica</i>	46
4.8.3	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho</i>	47
4.8.4	<i>Determinação do ponto de fusão do catalisador hidróxido de bário mono e octahidratado puro e quando foram ativados a temperatura de 120 e 200 °C</i>	47
4.8.5	<i>Determinação da solubilidade do catalisador hidróxido de bário mono e octahidratado ativado a 120 °C</i>	47
4.8.5.1	Em metanol	47
4.8.5.2	Na mistura reacional	48
4.9	Planejamento estatístico dos ensaios experimentais para o catalisador selecionado Ba(OH) ₂ .H ₂ O.	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	Análise físico-química do óleo de babaçu semi-refinado.....	51
5.2	Seleção dos catalisadores que obtiveram melhor desempenho nos testes catalíticos para produção de biodiesel de babaçu metílico.....	53
5.3	Análise do biodiesel de babaçu metílico	58
5.3.1	<i>Análise cromatográfica do biodiesel de babaçu metílico</i>	59
5.3.2	<i>Análise do óleo e do biodiesel de babaçu metílico pela técnica de espectroscopia do infravermelho</i>	61
5.4	Análises físico-químicas do catalisador selecionado hidróxido de bário mono e octahidratado para produção de biodiesel de babaçu metílico.....	63
5.4.1	<i>Análise do catalisador hidróxido de bário por difração de raios-X</i>	63
5.4.2	<i>Análise do catalisador hidróxido de bário mono e octahidratado por microscopia óptica</i>	66

5.4.3 <i>Análise do hidróxido de bário mono e octahidratado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho</i>	69
5.4.4 <i>Determinação do ponto de fusão do catalisador hidróxido de bário</i>	72
5.4.5 <i>Determinação da solubilidade do catalisador hidróxido de bário em metanol e na mistura reacional</i>	73
5.5 <i>Planejamento estatístico dos ensaios experimentais para o catalisador selecionado Ba(OH)₂.H₂O</i>	74
5.5.1 <i>Efeito da variável tempo de reação</i>	77
5.5.2 <i>Efeito da variável razão molar álcool: óleo (teor de metanol)</i>	78
5.5.3 <i>Efeito da variável concentração de catalisador</i>	79
5.5.4 <i>Efeito da variável temperatura</i>	80
5.5.5 <i>Efeito do Teor de ésteres</i>	81
5.5.5 <i>Efeito da interação concentração de catalisador x metanol</i>	82
6 CONCLUSÃO.....	85
REFERÊNCIAS	87

1. INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Com a redução das fontes de energia não renováveis e a preocupação com o meio ambiente aumentou uma motivação para o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia.

Estima-se que 80 % de toda a energia consumida pela humanidade sejam provenientes dos derivados de combustíveis fósseis. A utilização incessante destes combustíveis libera para a atmosfera material particulado de carbono ou fuligem e gases tóxicos tais como: monóxido de carbono, óxido de enxofre e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (LIMA, 2005). Os gases produzidos na queima destes combustíveis, principalmente o gás carbônico estão diretamente relacionados com o efeito estufa, ou seja, o aquecimento global do planeta.

A pressão mundial sobre o uso de combustíveis não renováveis levou alguns países industrializados a assumirem metas de redução de emissão dos gases na atmosfera (Convenção de Kyoto), comprometendo-se em buscar novas fontes de energias alternativas. Como exemplos dessas energias têm-se o biodiesel, biocombustível produzido a partir da reação de óleos vegetais/gorduras de animais com álcoois (metanol e etanol) considerado uma alternativa ao diesel de petróleo (PARENTE, 2003).

Alguns países da Europa vêm utilizando este biocombustível como aditivo ao óleo diesel, desde o ano de 1995, tanto puro como misturado em várias proporções (5 - 20 % de biodiesel) ao diesel de petróleo. Os motores movidos a biodiesel possibilitam uma redução de 11 % a 53 % na emissão de monóxido de carbono (CO) e os gases da

combustão não apresentam dióxido de enxofre (SO₂), um dos causadores da chamada “chuva ácida” (MENCONI, 2000). O biodiesel, também reduz a emissão de particulados, assim como ameniza o desgaste da bomba injetora devido ao seu efeito lubrificante (FERREIRA, 1998).

Na Alemanha o óleo de colza é a principal matéria-prima para produção de biodiesel. Em 2006, a produção alemã de biodiesel ultrapassou 2 milhões de toneladas, sendo comercializado em 1.900 postos em todo o país, segundo dados da UFOP – Union zur Förderung von Oel – und Proteinpflanzen e.V (UFOP, 2007).

Na Malásia foi desenvolvido um programa para a produção de biodiesel a partir do óleo de palma (azeite de dendê). O país é o maior produtor mundial deste óleo, com uma produtividade de 5 toneladas óleo/hectare/ano. Em 2004, a primeira fábrica entrou em operação, com capacidade de produção equivalente a 500 mil toneladas/ano (SILVA, 2004).

Os Estados Unidos também estão investindo fortemente na produção de biocombustíveis, visando à redução de emissão de gases tóxicos dos motores de ciclo diesel. Para incentivar e divulgar o biodiesel, a NASA e as Forças Armadas Americanas consideraram oficialmente, um combustível de excelência para qualquer motor do ciclo diesel (BIODIESEL, 2006).

Na Argentina, a produção de biodiesel foi estimulada pelo Decreto 1.396/ 01, que criou o “Plan de competitividad para el Combustible Biodiesel”, propiciando a desoneração tributária de toda a cadeia produtiva do biodiesel por um período de 10 anos. Em 2005, o governo argentino financiou mais de 13 projetos para o desenvolvimento do

biocombustível em empresas de cereais do país. A demanda deve atingir até 2010, algo em torno de 90 milhões de toneladas de grão de soja (GAZETA MERCANTIL, 2006).

No caso do Brasil, as pesquisas com óleos vegetais para fins combustíveis foram iniciadas na década de 70 com os grupos de pesquisa do Instituto Nacional de Tecnologia – INT e da Comissão Executiva para o Plano da Lavoura Cacaueira – CEPLAC, que se aprofundou nos estudos sobre a utilização do azeite de dendê como combustível (FERREIRA, 1998). O Brasil foi pioneiro na criação da tecnologia para produção do biodiesel, tendo registrado em 1980 a primeira patente do processo de transesterificação, o principal processo de produção de biodiesel (PARENTE, 1980).

O Biodiesel passou a ser visto com maior relevância nos últimos anos devido à elevação dos preços do barril de petróleo e ao interesse do Governo Federal em reduzir a importação de diesel. O Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT, 2002) criou o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel - PROBIODIESEL, pela Portaria Ministerial 702. O Governo Federal tem se esforçado no sentido de aprimorar as tecnologias de produção, com a formação da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel - RBTB, constituída por 23 universidades brasileiras e instituições de pesquisa.

Aliado a estas medidas o país possui o maior programa (PRO-ÁLCOOL) de substituição de combustíveis derivados do petróleo (gasolina) por um combustível renovável, o etanol, sendo atualmente o maior produtor deste combustível veicular. Acredita-se que a experiência acumulada com este programa favorecerá o desenvolvimento do mercado brasileiro de biodiesel.

A Lei Brasileira de Biodiesel prevê a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel mineral comercializado, em qualquer parte do território nacional. Esse percentual mínimo obrigatório deverá ser de 2,0 % em 2008 a 2012, devendo atingir 5,0 % até 2013 (CHIARANDA, 2005).

Com o intuito de incentivar investimentos na produção e oferta de biodiesel, o Conselho Nacional de Política Energética - CNPE determinou a obrigatoriedade de compra de biodiesel pelos produtores e importadores de óleo diesel mineral tais como, a Petrobras e a REFAP. A referida obrigatoriedade compreende o volume de biodiesel produzido por empresas detentoras ou por projetos enquadrados nas exigências do “Selo Combustível Social” concedido pelo MDA - Ministério do Desenvolvimento Agrário aos produtores de biodiesel que venham adquirir matérias-primas de agricultores familiares. As empresas que possuem o selo têm isenção diferenciada de PIS/PASEP e COFINS de acordo com o tipo de matéria-prima adquirida junto aos agricultores familiares e assentados da reforma agrária (RAMOS, 2006).

O Maranhão está buscando desenvolver ações e projetos voltados para as questões ambientais, tecnológicas que possam garantir o desenvolvimento sustentável da região. Nessa linha o estado tem uma grande biodiversidade vegetal para desenvolver combustíveis alternativos que possam substituir parcialmente o diesel de petróleo. Dentre as várias espécies de plantas nativas ricas em óleos vegetais, principalmente para a produção de biodiesel, o óleo de babaçu e de soja, tendo em vista a grande produção de babaçu e atualmente de soja na região sul maranhense. Outras culturas vêm se mostrando promissoras à produção de biodiesel, tais como a mamona, algodão e o pinhão manso (ZYLBERSZTAJN, 2000).

Dentre estas culturas, a palmeira do babaçu (*Orbignya martiniana*) é a mais explorada, sendo o Maranhão responsável por mais de 80 % da produção nacional de amêndoas de babaçu. Em 2004, o SINDOLEO obteve uma estimativa da produção de óleo de babaçu em torno de 60 mil toneladas/ano. No aspecto sócio-econômico, a comercialização das amêndoas do coco de babaçu é responsável pela subsistência de 170 mil famílias de produtores agro-extrativos que se dedicam à quebra do fruto, considerando a produção atual fornecida pelo IBGE (ASSEMA, 2007).

A soja um dos principais produtos cultivados no estado do Maranhão poderá ser empregado como matéria-prima na obtenção de biodiesel, pois sua demanda de produção é bastante elevada, em 2003/2004 a soja obteve uma safra de 25 % a mais que o período anterior ocupando lavouras com 382,5 mil hectares. Os dados são da Fundação de Apoio a Pesquisa do Corredor de Exportação Norte - FAPCEN e da Associação Brasileira de Sementes e Mudanças - ABRASEM. A produção prevista foi de 1,025 milhões de toneladas. Na safra anterior foram colhidas 969 mil toneladas da oleaginosa (FAPCEN, 2007). O aproveitamento energético de óleos vegetais para a produção de biodiesel é benéfico para a sociedade trazendo perspectivas de crescimento em todos os âmbitos social, econômico e ambiental.

No Brasil existem dois conceitos para o biodiesel, uma colocada de forma geral pela Lei N.º 11.097, de 13 de Janeiro de 2005, que considera o biodiesel como um “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou conforme, regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. E a outro conceito pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, por meio da Resolução N.º42 o biodiesel é um “Combustível composto de alquil-ésteres de

ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais” (ANP, 2005).

A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais ou residuais ou gorduras animais pode ser feita por uma série de processos tecnológicos, sendo os mais comuns a transesterificação alcoólica por via catalítica ácida, básica ou enzimática e a esterificação de ácidos graxos de cadeia longa (COSTA NETO, 2000).

Na reação de transesterificação o biodiesel (ésteres metílicos ou etílicos) é predominantemente obtido por meio da reação de transesterificação a partir de óleos vegetais, produzindo como subproduto da reação a glicerina (glicerol) que representa cerca de 12 % do total dos produtos obtidos, sendo aproveitada como matéria-prima para a produção de compostos oxigenados de alto valor, tais como, éteres de glicerina, ácido glicérico, dihidroxiacetona (DHA) e ácido hidropirúvico (GARCIA, 1995).

A reação de transesterificação de óleos vegetais e de gorduras é uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, nos quais os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários (Figura 1) e essas reações dependem da quantidade e natureza do catalisador e do álcool a ser empregado. No processo de transesterificação, os triglicerídeos são convertidos a diglicerídeos, em que estes por sua vez, são convertidos a monoglicerídeos, e então ao glicerol. Cada etapa produz uma molécula de éster metílico de ácido graxo. Caso a reação não ocorra completamente, então haverá triglicerídeos, diglicerídeos, e monoglicerídeos na mistura reacional (ALMEIDA NETO, 2000).

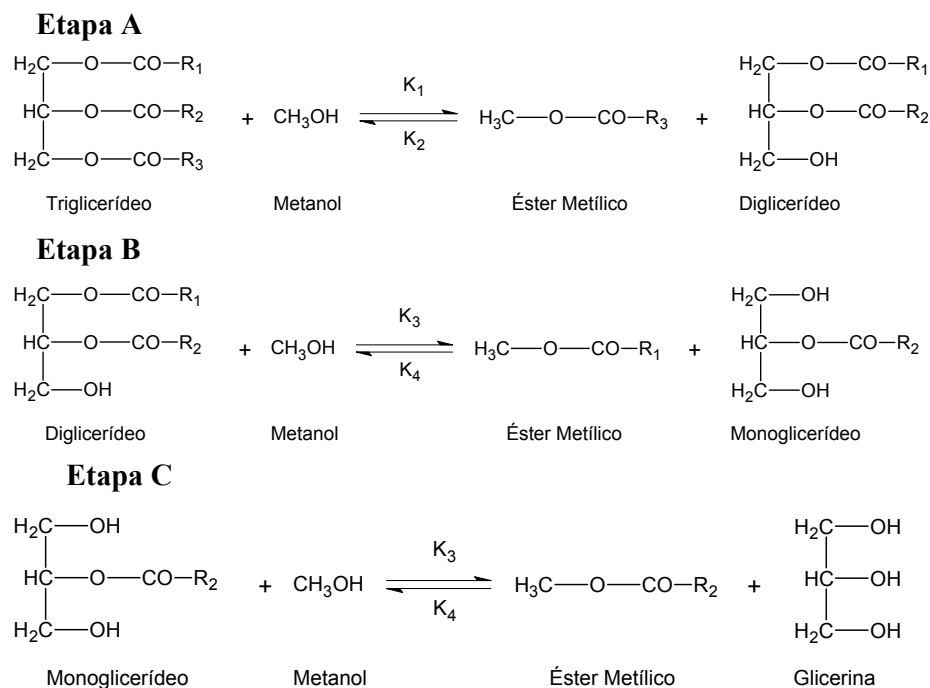


Figura 1: Etapas da reação de metanólise de um triglicerídeo

O processo global da reação de transesterificação são necessários 3 moles de álcool para cada mol de triglicerídeos (Figura 2) (VARGAS *et al.*, 1998).

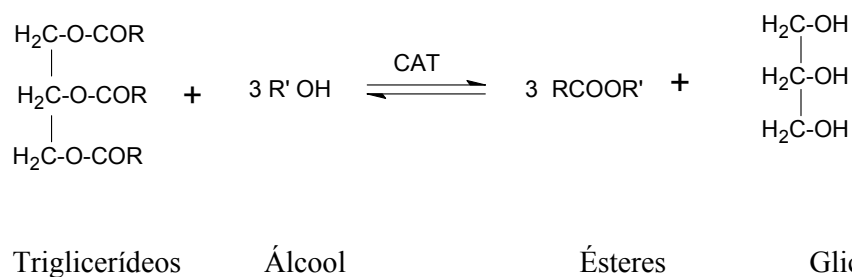


Figura 2: Equação geral de transesterificação de triacilgliceróis, onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos

Após a reação de transesterificação, a mistura reacional final é constituída por duas fases, uma superior que são os alquil ésteres de cadeia longa (biodiesel) e outra

inferior, a glicerina, separadas por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais densa é composta pela glicerina bruta contendo o álcool, sais de ácidos graxos, mono e diglicerídeos e o catalisador, além de outras impurezas inerentes ao óleo vegetal. A fase menos densa é constituída por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool empregado, estando presente também às impurezas citadas acima (MENDES, 2005).

O biodiesel pode ser usado puro ou em misturas com o óleo diesel em proporções de 2 – 20%, sendo que para a mistura de 2% de biodiesel não é necessária nenhuma adaptação dos motores. Percentuais superiores a 20 % requerem avaliações mais elaboradas no desempenho dos motores (SILVA, 2004).

No Brasil, a especificação do biodiesel ficou sob a responsabilidade da ANP, o qual já editou o Regulamento Técnico N°. 4/2004, na forma de anexo à Resolução N°. 42/2004, para o biodiesel puro, e o Regulamento Técnico N°. 2/2006, em anexo à Resolução N°. 15/2006, o qual se aplica ao diesel e mistura biodiesel/diesel, especificamente o B2, para uso rodoviário (ANP, 2007).

Para o controle e qualidade do biodiesel, a ANP indica os métodos de ensaios das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society for Testing and Materials (ASTM), International Organization for Standardization (ISO) e do Comité Européen de Normalisation (CEN) apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Especificações exigidas pela ANP para o biodiesel puro ou “B100”

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	/ISO
Massa específica a 20 °C	g/m ³	-	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosid. Cinemática a 40 °C	mm ² /s	-	10441	45	ISO 3104
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação total	mg/kg	-	-	-	EN12662
Ponto de fulgor, min.	°C	100,0	14598	3	EN ISO 3679
Teor de éster	% massa	-	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuper. Máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100 % destilados, máx.	% massa	0,10	-	4530, 189	EN ISO 10370
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	74	ISO 3987
Enxofre total	% massa	0,05	-	4294, 5453	EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	-	-	-	EN 14108, EN 14109
Cálcio + Magnésio,	mg/kg	-	-	-	EN14538
Fósforo	mg/kg	-	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao Cu, 3h, 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetano	-	45	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupim. De filtro a frio, máx.	°C	2	14747	6371	-
Índice de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	EN 14104
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584	EN 14105, EN 14106
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584	EN 14105
Monoglicerídeos	% massa	1,00	-	6584	EN 14105
Diglicerídeos	% massa	0,25	-	6584	EN 14105
Triglicerídeos	% massa	0,25	-	6584	EN 14105
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110
Índice de Iodo	-	-	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxid. a 110 °C, min.	h	6	-	-	EN 14112

Fonte: ANP, 2004.

Com a implantação do biodiesel na matriz energética brasileira as grandes motivações para esse combustível estão relacionadas aos aspectos ambientais, sociais,

econômicos. Em relação aos aspectos ambientais o biodiesel apresenta algumas vantagens com relação ao diesel de petróleo:

a) É livre de enxofre e aromáticos em sua composição química, proporcionando uma combustão mais limpa e sem a formação de SO₂ (responsável pela chuva ácida) (WANG *et al.*, 2000);

b) É biodegradável, não tóxico e possui uma excelente capacidade lubrificante (COSTA NETO *et al.*, 2000);

Com relação ao aspecto social, a produção de biodiesel é também um fator de promoção da inclusão social através da geração de emprego e renda, estando alinhado com o Programa Brasileiro de Biodiesel que tem como foco o aproveitamento da produção da agricultura familiar e dos assentados da reforma agrária ao longo do território nacional. A produção de oleaginosas (soja, mamona, babaçu, dendê, algodão) em lavouras familiares faz com que o biodiesel seja uma alternativa importante para amenizar parte da pobreza do País, principalmente na região do semi-árido nordestino, onde vivem mais de 2 milhões de famílias em péssimas condições de vida. A inclusão social e o desenvolvimento regional devem ser os principais orientadores básicos das ações direcionadas ao biodiesel, o que implica dizer que, sua produção e consumo devem ser promovidos de forma centralizada e não-excludente de rotas tecnológicas e matérias-primas utilizadas (HOLANDA, 2004).

Os benefícios econômicos do biodiesel são quase imensuráveis tendo em vista que o Brasil em 2006 produziu 134 milhões de bpd (barris de petróleo por dia) e consumiu 84 milhões de bpd de derivados de petróleo sendo atualmente um país historicamente dependente de óleo diesel importado e com a inserção de outro combustível renovável (biodiesel) terá uma redução considerável na economia com a importação do diesel.

O óleo diesel é um combustível proveniente do petróleo composto basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos e em menor quantidade, por substâncias contendo átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, e outros em sua estrutura (SILVA, 2004).

O consumo do diesel no Brasil pode ser dividido em três grandes setores: o de transportes, representando mais de 75% do total consumido; o agropecuário, representado cerca de 16% do consumo; e o de transformação, que utiliza o produto na geração de energia elétrica e corresponde à cerca de 5% do consumo total de diesel. O biodiesel entra fortemente como combustível substituto nos três setores, podendo ser utilizado puro denominado B100 no de transformação, em geradores, e agropecuário, em tratores e pode ser utilizado como aditivo no setor de maior consumo de óleo diesel, o de transportes (BIODIESEL, 2006).

Os preços de óleo diesel vêm aumentando significativamente, tanto no mercado internacional como no mercado brasileiro. Não obstante, o consumo de óleo diesel tem crescido mesmo a taxas modestas. A Figura 3 mostra as vendas de óleo diesel no Brasil, para cada uma de suas regiões, desde os anos 90 a 2005 (MERCADO DE BIODIESEL, 2006).

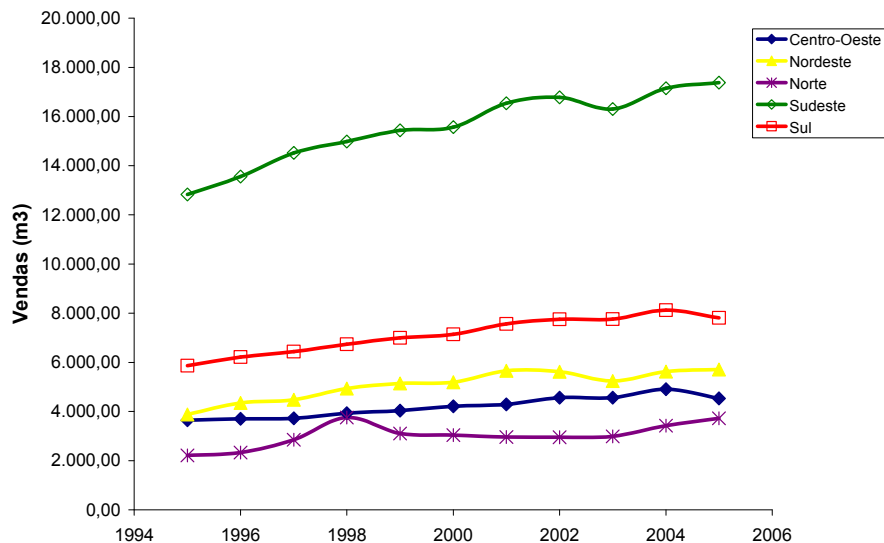


Figura 3: Venda de óleo diesel pelas distribuidoras nas regiões brasileiras

Fonte: SINDICOM, 2007.

Pesquisas realizadas em motores de ciclo diesel demonstraram que misturas até 5% de biodiesel funcionam perfeitamente como um aditivo ao combustível mineral, e não comprometem a eficiência e a durabilidade do motor (PIANOSVIKI JÚNIOR, 2002). A ANFAVEA - Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores - reconheceu o resultado das pesquisas e informou que manterá a garantia para os motores abastecidos com a mistura, que começará em 2% em 2008 (ANFAVEA, 2007).

Para reduzir à importação do óleo diesel e incentivar a produção do biocombustível no país, então, a produção de óleos vegetais deverá ser superior para suprir as necessidades tanto do mercado de alimentos como de combustíveis. Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais - ABIOVE, a produção de óleos vegetais chegou a 3,5 bilhões de litros, que foram aplicados somente para fins alimentícios, então, para empregar esse óleo vegetal na produção de biodiesel o volume deverá ser duplicado ou talvez até quadruplicado para suprir o abastecimento dos veículos automotores. Ademais, o colapso de energia deflagrada pela falta de recursos hídricos

ocorridos em 2001 (NOGUEIRA, 2002), nos alerta para a importância política e para adoção de estratégias voltadas para a questão energética.

O uso do biodiesel “será um significativo aliado” das políticas governamentais nas áreas sociais e ambientais, tendo em vista as vantagens que este combustível poderá empreender atividades econômicas do país as quais podemos destacar (SILVA, 2004):

- Possibilidade de utilização dos créditos de carbono vinculados ao Mecanismo de Desenvolvimento Limpo decorrentes do Protocolo de Kyoto;
- Uso de terras inadequadas para a produção de alimentos;
- Fomento a indústria nacional de bens e serviços;

Para produção de biodiesel são utilizados os óleos vegetais que são compostos basicamente formados de triglicerídeos e contaminantes, como ácidos graxos livres (A.G.L.), fosfatídeos (gomas), matéria graxa, pigmentos e substâncias voláteis que conferem odores e sabores indesejados como os aldeídos, as cetonas e os terpenos, são também produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. As variações na composição química do óleo vegetal dependem das espécies de oleaginosas e são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (MORETTO, 1989). A sua composição é bastante importante visto que influencia as propriedades físicas essenciais do óleo, como a viscosidade, massa específica, a estabilidade térmica e o índice de cetano.

Dentre os óleos vegetais para a produção de biodiesel podemos destacar o babaçu que é uma planta nativa brasileira importante no ciclo natural de conservação e

melhoramento do solo, como uma mata sucessional da capoeira (ou desmatamento) para a floresta de grande porte. O aproveitamento econômico do babaçu está ligado à extração e aproveitamento do óleo da castanha, rejeitando 90 % do fruto, que pode ser aproveitado com as tecnologias disponíveis, quer como fonte energética quer como matéria prima para indústrias de alimento (TEIXEIRA, 2000).

O coco de babaçu possui, em média, 6 a 8,0 % (p/p) de amêndoas do total do coco, com 65,0 a 68,0 % de óleo de cor branca a levemente amarelada dependendo da temperatura e tem uma produtividade de 0,1 a 0,3 ton por hectare/ano. A palmeira de babaçu não pode ser considerada uma espécie oleaginosa, pois possui somente 4,0 % de óleo considerando o peso do coco, entretanto a existência de 18 milhões de hectares de florestas, onde predomina a palmeira de babaçu abre grandes possibilidades do aproveitamento integral do coco tornando assim, possível seu aproveitamento energético (MEIRELLES, 2004).

O óleo de babaçu é classificado como saturado, pois apresenta de 84,4 a 96,6 % (rever essa tabela com os dados reais) de ácidos graxos saturados na sua composição. A composição média desse óleo é centrada em oito ácidos graxos principais: cáprico, caprílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico e linoléico.

A Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária regulamenta a identidade e qualidade dos óleos vegetais para o consumo humano, estabelecendo o seguinte perfil cromatográfico para o óleo de babaçu (Tabela 2) e as características físico-químicas (Tabela 3) (ANVISA, 2006).

Tabela 2: Composição do óleo de babaçu

Ácidos Graxos	Composição	Tipo
C 8:0	2,6 – 7,3	CÁPRICO
C 10:0	1,2 – 7,6	CAPRÍLICO
C 12:0	40 – 55	LAURÍCO
C 14:0	11 – 27	MIRÍSTICO
C 16:0	5,2 – 11	PALMÍTICO
C 18:0	1,8 – 7,4	ESTEÁRICO
C 18:1	2,0 – 9,0	OLEÍCO
C 18:2	1,4 – 6,6	LINOLEÍCO

Fonte: ANVISA, 2006.

Tabela 3: Características físico-químicas do óleo de babaçu

PROPRIEDADES		LIMITES
Massa Específica, 40 °C/25 °C		0,911 - 0,914
Índice de refração (n D 40)		1,448 - 1,451
Índice de saponificação		245 – 256
Índice de iodo (Wijs)		10 – 18
Matéria insaponificável, g/100g		Máximo 1,2 %
Acidez (g de ácido oléico/100g)	Óleo de babaçu	Máximo 0,3 %
	Óleo de babaçu bruto	Máximo 5,0 %
Índice de peróxido, meq/kg		Máximo 10

Fonte: ANVISA, 2006.

No Brasil, ainda não existe um órgão que regulamenta o padrão de qualidade de óleos e gorduras para a produção de biodiesel, contudo, sabe-se que as determinações dos seus parâmetros são de grande importância para obtenção do produto final com boa qualidade. Portanto, alguns ensaios são realizados empregando as normas de vários órgãos internacionais, como por exemplo, as normas da Internacional Organization for Standardization - ISO, o Standard Methods of the Analysis of Oil, Fats and Derivates -

SMAOFD, do Official and Tentative methods of the American Oil Chemist Society - ASTM e da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT.

A análise de óleos e gorduras inclui rotineiramente algumas determinações para obter a qualidade do óleo para produção de biodiesel (CECCHI, 2004), tais como:

O índice de acidez (I.A.) determina o estado de conservação dos óleos e gorduras definido como o número de massa de hidróxido de potássio (mg) necessária para neutralizar os ácidos livres de 1,0 g da amostra. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre.

O Índice de iodo (I.I.) é determinado pela insaturação química de óleos, gorduras e biodiesel, considerando que o iodo reage com as duplas ligações, quanto maior o grau de insaturação maior será o índice de iodo. Pode ser usado para estimar a relação de saturação e insaturação (S: I).

Índice de peróxido (I.P.) é determinado pelo estado de oxidação dos óleos e gorduras. O valor da massa pesada (2,0 a 5,0 g) para o óleo de babaçu e soja deve está na faixa de 0 a 12 %. Os peróxidos são os primeiros compostos formados durante a oxidação dos óleos dando resultado positivo nos testes de peróxidos. A rancidez ou deterioração oxidativa (autooxidação dos triacilgliceróis com ácidos graxos insaturados pelo oxigênio atmosférico) é um problema importante, porque todos os tipos de gordura possuem triacilgliceróis insaturados.

A percentagem de ácidos graxos livres (A.G.L.) presentes nas gorduras e óleos é determinada pela diferença de pesos atômicos dos ácidos graxos que compõe a amostra (em geral gorduras), são ajustados pelo equivalente peso atômico do ácido oléico. A

relação entre os AG com o ácido oléico é uma unidade do índice de acidez (mg da base/grama de amostra) = 0,503 % de A.G.L. (CECCHI, 2004).

A umidade da amostra de gordura é determinada por pesagem, fervura e perda de peso. A recomendação é que seja menor que 1% o conteúdo de umidade. A umidade é responsável pela diminuição da energia quer por diluição ou por aumento da concentração de A.G.L. (Ácidos Graxos Livres) (MORETTO, 1989).

A análise quantitativa dos ácidos graxos dos óleos é feita por cromatografia gasosa na forma de ésteres etílicos e metílicos após a hidrólise ácida, a esterificação e a extração com um solvente apolar. A cromatografia gasosa dos ésteres de ácidos graxos utiliza um Detector de Ionização de Chama - DIC (GOH, 1985; PLANCK, 1995; FREEDMAN *et al.*, 1986).

1.2 Os catalisadores empregados na produção de biodiesel

O biodiesel é uma evolução à produção de biocombustíveis que pode vir a substituir parcial ou total o óleo diesel por biomassa, iniciado pelo aproveitamento de óleos vegetais “*in natura*”. É obtido a partir de uma reação química entre um triglicerídeo com um álcool catalisado por uma base ou ácido para formar ésteres e um subproduto, o glicerol. Na reação faz-se necessário o uso de álcool em excesso para forçar o equilíbrio para o produto (FREEDMAN *et al.*, 1984). Somente álcoois simples, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, têm sido usados na reação de transesterificação. O metanol é freqüentemente utilizado por razões de natureza física e química por causa de sua cadeia curta e polaridade elevada formando alcóxidos com os catalisadores homogêneos básicos que determinam a reação para obtenção do produto (biodiesel). Contudo, o etanol vem sendo recentemente utilizado com mais freqüência, pois ele é

renovável e muito menos tóxico que o metanol quando relacionados à saúde humana e ao meio ambiente. O tipo de catalisador, as condições da reação e a concentração de impurezas numa reação de transesterificação determinam o caminho que a reação segue (NYE *et al.*, 1983). Dependendo do tipo de catalisador utilizado e a concentração de impurezas contidas no óleo vegetal empregados na reação de transesterificação podem interferir no processo cinético da reação, como exemplo, o elevado teor de ácidos graxos livres no óleo vegetal podem causar problemas de saponificação e até mesmo formação de outros produtos que não seja o biodiesel. Outro fator importante na determinação da reação é a otimização das condições reacionais feita por uma avaliação estatística das variáveis que podem influenciar ou não significativamente no processo de alcóólise.

Na prática, preferencialmente, utilizam-se catalisadores básicos e as reações se tornam mais rápidas que as reações com catalisadores ácidos. Dentre os principais catalisadores básicos empregados na reação de transesterificação temos os alcóxidos, hidróxido de sódio ou potássio sendo estes os mais efetivos (MA HANNA, 1999).

Os alcóxidos metálicos são bastante ativos e em proporções baixas fornecem rendimento em ésteres alquílicos superior a 90 % mas com desvantagem, requerem condições rigorosamente anidras para que não ocorra a sua hidrólise (GRYGLEWIC, 2000).

Os hidróxidos alcalinos (KOH, NaOH) são mais reativos, sendo capazes de fornecer rendimentos superiores se houver acréscimo nas quantidades adicionadas do catalisador. A utilização de hidróxidos introduz água no meio reacional (Figura 4), o que provocaria a hidrólise dos ésteres formados diminuindo o rendimento destes e interferindo na separação da glicerina, devido à formação de emulsões (Figura 5). Assim, são necessários triglicerídeos e álcoois desidratados para minimizar a produção de sabão (SCHUCHARDT, 2001).

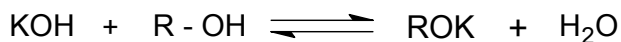


Figura 4: Reação de KOH com ROH, com conseqüente introdução de água no meio reacional da transesterificação de óleos vegetais.

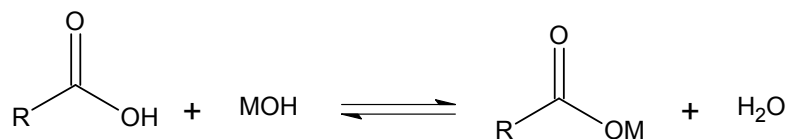
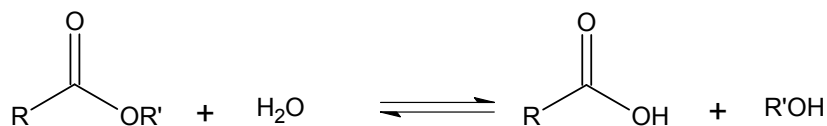


Figura 5: Saponificação dos ésteres

Os catalisadores ácidos homogêneos mais utilizados na obtenção de biodiesel são os ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico. A formação de sabão que acontece na reação de transesterificação quando se emprega catalisador básico homogêneo, também pode ser evitada utilizando os catalisadores ácidos. A adição desses catalisadores ácidos na esterificação do ácido graxo livre para produzir ésteres metílicos tem um aumento considerável no rendimento do biodiesel, porém, a reação se torna longa e emprega temperaturas e pressões em condições extremas (FREEDMAN *et al.*, 1986).

O principal inconveniente desses processos catalíticos homogêneos é o fato do catalisador permanecer na mistura dos produtos da reação, tornando sua remoção mais difícil (SUPPES *et al.*, 2004). Outros problemas relacionados ao uso de catalisadores homogêneos são: a possibilidade de corrosão do reator (catálise ácida) e saponificação em virtude da presença de bases e glicerina no meio reacional (catálise básica), além do fato dos catalisadores homogêneos serem pouco ativos ou completamente inativos quando

emprega álcoois de maior massa molar (CORMA *et al.*, 1998). Esses fatores da catálise homogênea tornam essa via de produção, um pouco desfavorável economicamente.

Uma alternativa à rota catalítica homogênea é o uso de catalisadores heterogêneos, os quais vem sendo objeto de vários estudos. Mais recentemente, houve um aumento no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para produzir ésteres metílicos de ácidos graxos (CORMA *et al.*, 1998).

A cinética da reação de transesterificação da catálise homogênea dos triglicerídeos com álcoois (metanol e etanol) ocorre por três reações sucessivas e reversíveis (Figura 1 e 2), enquanto, na catálise heterogênea as informações são limitadas em relação aos mecanismos da reação. Conforme a Figura 6, a reação catalítica heterogênea se processa da seguinte maneira: na mistura reacional o triglicerídeo e o álcool sofre uma difusão para a fase gás, depois suas moléculas são adsorvidas na superfície do catalisador onde se encontra os sítios ativos que vão processar a reação. Em seguida acontece uma adsorção dissociativa das moléculas do triglicerídeo e do álcool. Após a adsorção dissociativa há uma difusão na superfície do catalisador ocorrendo a reação com os compostos dissociados formando o produto (ésteres e o sub-produto glicerina) que são desorvidos para o meio reacional, isso acontece sucessivamente até consumir todas as moléculas do triglicerídeo com o álcool que está em excesso encerrando assim o ciclo da reação.

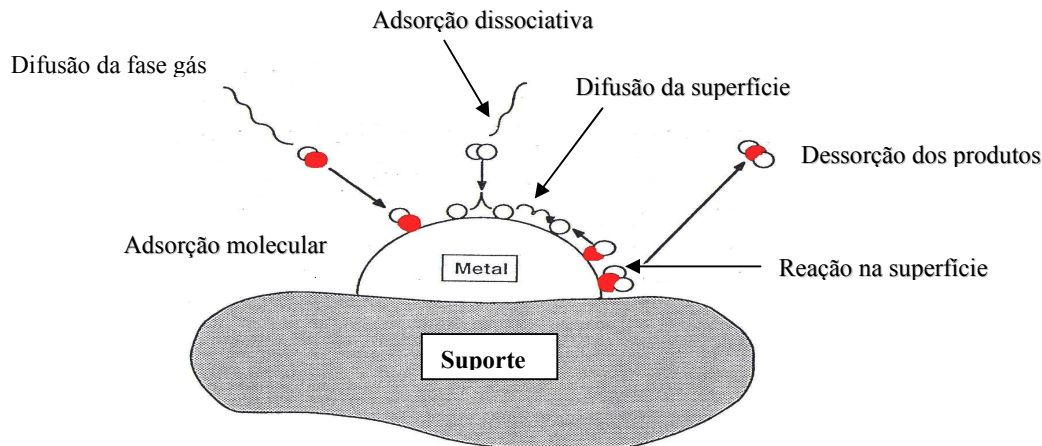


Figura 6: Mecanismos da reação catalítica heterogênea

A utilização dos catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação apresentam certas vantagens em relação aos catalisadores homogêneos: torna-se economicamente viável a sua utilização, simplifica o pós-tratamento dos produtos evitando a produção de grandes quantidades de efluentes aquosos, possibilitando o uso de álcoois de elevado peso molecular, facilita a separação, purificação dos produtos, podendo ainda, serem reutilizados (SUPPES *et al.*, 2001).

Outra vantagem do uso de catalisadores heterogêneos é que eles não produzem sabões por neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triglicerídeos. Portanto, os catalisadores heterogêneos ainda requerem condições extremas em relação ao rendimento e o tempo da reação, pois se torna um pouco desfavorável quando comparados aos catalisadores homogêneos básicos (VICENTE *et al.*, 1998).

Os catalisadores heterogêneos apresentam algumas restrições devido à baixa atividade catalítica que esses sólidos apresentam nas reações de transesterificação de óleos vegetais devido a etapas físicas de adsorção e dessorção que acontece no meio reacional quando comparados aos seus similares homogêneos, o catalisador heterogêneo é um intermediário na reação interagindo com o álcool e o óleo vegetal para produzir os ésteres

(ABREU *et al.*, 2003). Na literatura, SUPPES *et al* (2004), obteve 92 % de conversão de biodiesel empregando zeólitas (ETS – 10) com um tempo de 3 horas de reação. Porém, a baixa atividade catalítica dos catalisadores heterogêneos frente à transesterificação dos óleos vegetais não deve ser encarada como uma séria restrição à utilização desses sistemas catalíticos.

Além disso, as pesquisas empregando catalisadores heterogêneos, ainda são preliminares, exibindo várias lacunas a serem preenchidas. A principal característica desses catalisadores é a elevada quantidade de sítios básicos na superfície (SUPPES *et al.*, 2004; KIM *et al.*, 2004) quando se trata da transesterificação básica e uma elevada acidez superficial quando se refere à transesterificação ácida (MKABARA, 2003). Em virtude da grande variedade de óleos vegetais, vários catalisadores heterogêneos têm sido avaliados, no que se diz respeito à obtenção de biodiesel. Dentre estes catalisadores destacam-se aluminas, sílicas, carbonatos de metais alcalinos, zeólitas e catalisadores suportados, tais como Na/NaOH/Al₂O₃ (KIM *et al.*, 2004) e Li/CaO (WATKINS, 2004), também muito promissora é a utilização de níquel suportado (SILVA NETO, 2006).

Além dos catalisadores heterogêneos básicos têm-se os ácidos que estão sendo estudados para serem utilizados na reação de transesterificação de óleos vegetais. Os superácidos como são denominados foram sintetizados por reações de Friedel-Crafts, catalisados com sulfato de ferro, pré-aquecido, calcinados a 700 °C. Após esse pré-tratamento foram suportados em óxidos de ferro, titânio e zircônio apresentando excelente atividade catalítica e forte acidez na superfície dos óxidos (HINO, 1980). Outro catalisador ácido utilizados para a reação de alcóolise têm-se o óxido de zircônio que foi suportado na superfície ácida de alguns catalisadores sulfatados aumentando as propriedades catalíticas. As características morfológicas e cristalinas dos sulfatos de ZrO₂

nos sistemas catalíticos variam de acordo com as condições de preparação e ativação do catalisador (MOTERRA *et al.*, 1993).

Outro fator relevante no uso de catalisadores heterogêneos é o estudo da cinética da transesterificação de óleos vegetais, a qual é uma etapa importante para melhor compreender e controlar o processo de produção de biodiesel. Visto que, esse estudo poderá fornecer um conjunto de parâmetros a serem empregados na predição da extensão da reação, em determinado tempo e sob condições específicas. Tais parâmetros são peças fundamentais para implementação do processo de produção de biodiesel em escala piloto (FREEDMAN, 1986). Neste sentido, várias são as publicações sobre estudos cinéticos da transesterificação de ésteres (DARKNOCO, 2000; TAVARES *et al.*, 2006; COSTA, 1999), sempre em meio básicos homogêneos, embora poucas destas tratem da transesterificação de ésteres de óleos vegetais (GRYGLEWIC, 2000).

A investigação sobre o emprego de catalisadores heterogêneos na obtenção de biodiesel, embora ainda seja incipiente, já apresenta alguns resultados interessantes.

CORMA *et al* (1998) produziu emulsificadores para alimentos por glicerólise a partir de gorduras com catalisadores sólidos básicos. A glicerólise do trioleato e do óleo de colza empregou o Cs-MCM-41, Cs-Sepiolite, MgO, e a hidrotalcita. A hidrotalcita foi calcinada com razões diferentes de Al/Al+Mg. O MgO e a hidrotalcita foram ativos e seletivos para a glicerólise. As principais variáveis foram otimizadas: a temperatura (40°C), razão álcool: glicerol 12:1 e foi possível obter uma conversão elevada de monoglicérides entre 92,0 - 97,0 % atendendo as exigências de qualidade estabelecidas pela União européia.

GRYGLEWIC (2000) empregou compostos de metais alcalinos terrosos em catálise alcoólica para síntese do di(2-etilexil)adipato usando metais, óxidos, bases e

alcóxidos de Mg, Ca e Ba. Os rendimentos foram quantitativos com tempos de equilíbrio variando conforme o tipo do catalisador.

Por sua vez, KIM *et al* (2004) utilizou catalisadores básicos heterogêneos na transesterificação do óleo vegetal para produzir biodiesel na qual, o Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ foi preparado, caracterizado por técnicas de DRX (Difratometria de Raio X), DPT (Dessorção Programada de Temperatura), EFE (Espectroscopia de Fóton Elétron) e BET (Brunauer, Emmett e Teller). As condições de reação foram otimizadas comparando seu desempenho com o NaOH mostrando semelhante atividade catalítica para ambos. A razão molar encontrada de álcool: óleo foi de 9:1 obteve um aumento considerável na conversão de biodiesel em 94,0 % com adição de um co-solvente.

Por outro lado, LECLERCK *et al* (2001) empregou zeólitas e outros catalisadores sólidos básicos na reação de transesterificação do óleo de canola. Com relação aos catalisadores utilizados apresentou o seguinte desempenho na reação: Hidrotalcita mostrou-se ser um catalisador eficiente na glicerólise do óleo de canola, enquanto o MgO é mais ativo que a faujasita NaCs(34)X que obteve conversão de 66-69,0 %; 16,0 %, respectivamente. O Ba(OH)₂ apresentou elevada conversão do óleo (81,0 %), seletividade (97,0 %) para ésteres metílicos e para a fração molar do éster (96,0 %). No entanto, as zeólitas de troca catiônica não são apropriadas para esta reação devido ao teor de Césio trocado conter uma restrição estérica levando a um decréscimo da atividade do catalisador.

MAZZOCCHIA *et al* (2004) preparou ésteres metílicos de ácidos graxos por aquecimento convencional e irradiação por microonda. Nos testes catalíticos foi empregado o Ba(OH)₂.H₂O a temperaturas e pressões diferentes. Em comparação ao método de aquecimento convencional e a técnica de microondas, esta proporcionou melhores resultados com conversões de 81 % e 98 %, respectivamente.

SUPPES *et al* (2004) empregou zeólitas de faujasita, zeólita ETS-10 e outros catalisadores (CaCO_3 , ZnCO_3 , Ni, Pd, ZnO, Fe) na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol a diferentes temperaturas de 60, 120, e 150 °C. As zeólitas foram preparadas com K e Cs por troca catiônica em óxido de sódio (NaO_x/NaX) e azida de sódio ($\text{NaO}_x/\text{NaX}^* \rightarrow \text{X}^*$ - quantidade de azida de sódio) calcinadas a 500 °C antes do uso para aumentar a atividade catalítica. Os catalisadores de ETS-10 proveram conversões mais altas que as Zeólita-X e os outros catalisadores. A conversão da zeólita ETS – 10 aumentou devido à basicidade mais elevada e maior difusão dentro dos poros nas estruturas dessas partículas. O rendimento de ésteres metílicos elevou-se com o aumento da temperatura, obteve conversões maiores que 90,0 %. O catalisador foi reutilizado na reação sem perda da sua atividade catalítica.

MAZZOCCHIA *et al* (2004) empregou catalisadores ácidos ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e o ácido metano sulfônico) e básico ($\text{Ba}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$) para produção de biodiesel utilizando óleo de soja e metanol, razão molar álcool: óleo 9 - 18:1 e tempo de 10 - 180 min, temperatura 65 – 120 °C pelas técnicas de aquecimento convencional e irradiação por microondas. O catalisador α e β - $\text{Ba}(\text{OH})_2$ foi preparado por aquecimento do $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ a 200 e 300 °C, respectivamente. Os catalisadores básicos e ácidos foram submetidos aos dois métodos (aquecimento convencional, irradiação por microondas). A conversão para o $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ foi bastante significativa tanto com aquecimento convencional (96,8 %) como para o microondas (100,0 %) nas condições reacionais de 10 min, 65 °C e razão molar 18:1. O catalisador $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ obteve conversão pela técnica de microondas de 78,1 % em 180 min, 120 °C e razão molar 18:1, enquanto para os catalisadores α e β - $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e ácido metano sulfônico obtiveram conversões abaixo de 50,0 %.

Enquanto, EBIURA *et al* (2004) preparou um catalisador sólido básico empregando sais de metais alcalinos suportado em alumina. A reação de transesterificação do trioleato com metanol foi seletiva para produzir oleato de metila e glicerol. As conversões dos produtos foram bastante significativas com o desempenho do K_2CO_3/Al_2O_3 para o oleato de metila de 94,0 %, para o glicerol de 89,0 % a temperatura empregada foi de 60°C, tempo de reação em 60 min com rendimento para o trioleato de metila 70,0 %, este catalisador foi eficiente a temperaturas menores que 60 °C. Os produtos obtidos na reação foram analisados por CLAE – Detector UV – Visível.

ABREU *et al* (2005) desenvolveu um sistema catalítico ativo multi-fase para alcoólise de óleos vegetais empregando compostos ativos de estanho. O complexo de $Sn(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(H_2O)_2$ foi imobilizado, dissolvido em 1-butil-3-metilimidazolina hexafluorofosfato suportado em uma resina de troca iônica obtendo atividade catalítica melhor que o óxido de estanho. Foi observado que o complexo de estanho preparado por ancoragem em líquidos iônicos manteve sua atividade catalítica constante, mas não foi possível reutilizá-lo devido à lixiviação no sistema catalítico. Quando o complexo de estanho foi suportado em resina orgânica sua atividade catalítica diminuiu. Por outro lado, o óxido de estanho foi mais ativo para reação de metanólise com o óleo de soja apresentando conversão de 93,0 % em 180 min e sendo reutilizado sem perda da sua atividade catalítica.

XIE *et al* (2006) desenvolveu um catalisador heterogêneo empregando potássio suportado em alumina. A quantidade de KNO_3 sobre a Al_2O_3 foi de 35,0 % calcinado a 500 °C por 5 horas. O catalisador apresentou melhores resultados no desempenho da reação devido a sua alta basicidade. Os efeitos das variáveis para a transesterificação do óleo de

soja foram otimizados. Os resultados indicaram que $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ obteve conversão de 87,0 % em 7 horas, com 6,5 % do catalisador e razão molar 15:1.

ARRIETA *et al* (2005) empregou MgO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, CaO e SnO_4 para obtenção de biodiesel com o óleo de palma refinado e metanol. Os ensaios foram analisados por CLAE utilizou diferentes pressões (75, 760, 1800, 5900, 11400 KPa). O MgO e SnO_4 apresentaram baixa atividade catalítica, enquanto para o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e o CaO observou-se bons resultados. As conversões para o CaO foi de 75,0 % com 8 e 10 horas de reação para o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ foi de 80,0 % em 2,5 e 6 horas com temperatura de 63,3 °C e pressões altas.

XIE & HUANG (2006) preparou um catalisador sólido básico de KF suportado em ZnO. A quantidade de KF em ZnO foi de 15,0 % calcinado a 600 °C demonstrou eficiente atividade catalítica. Os resultados mostraram que a atividade do catalisador foi correlata a sua basicidade obtendo conversão do óleo de soja em 87,0 % por 9 horas, razão molar 10:1 e concentração do catalisador de 3,0 %.

HAITAO (2006) preparou um catalisador prático e efetivo (Zn/I_2) para reações de transesterificação do óleo de soja com metanol. A conversão foi acima de 96,0 % em condições otimizadas. Os ésteres metílicos foram analisados e monitorados através da técnica de espectroscopia RMN de ^1H .

SÉRIO *et al* (2006) utilizou o MgO e a hidrotalcita calcinada na reação de transesterificação do óleo de soja para produzir biodiesel. Os sítios básicos mais fortes dos catalisadores promoveram a reação em temperaturas menores que 100 °C, por sua vez, os sítios básicos de força moderada exigem temperaturas mais altas para acontecer à reação.

Os catalisadores MgO e Hidrotalcita apresentaram conversão de 78,0 % e 92,0 %, respectivamente.

WANG *et al* (2006) preparou o catalisador CaO-ZrO₂ a partir dos métodos de impregnação e co-precipitação. Para sintetizar o CaO utilizou o dimetil carbonato, propileno de carbonato e metanol, depois suportou em ZrO₂ aumentando sua atividade catalítica. A estrutura dos compostos apresentou elevada estabilidade devido à interação entre eles. Pelo método de co-precipitação o CaO-ZrO₂ mostrou melhor desempenho para a reação por causa da dependência da temperatura de calcinação. A conversão a ésteres foi de 60,0 % com razão molar álcool: óleo 6:1 e 1,5 % de CaO-ZrO₂.

Diante da necessidade de buscar alternativas energéticas para proporcionar mais economia no processo de obtenção de biodiesel empregando catalisadores homogêneos, resolveu-se pesquisar catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação a partir do óleo de babaçu.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Selecionar, aplicar e otimizar as condições reacionais empregando catalisadores heterogêneos comerciais que foram mais ativos na reação de transesterificação do óleo de babaçu para obtenção de biodiesel.

3.2 Objetivos específicos

- Selecionar os catalisadores heterogêneos comerciais analisados, dentre aqueles que foram ativos para a reação de transesterificação do óleo de babaçu;

- Construir um reator catalítico de mistura do tipo descontínuo ou de batelada;
- Avaliar o desempenho catalítico (conversão a ésteres e rendimento em massa do biodiesel puro), dos catalisadores selecionados, empregando o citado reator;
- Otimizar as condições reacionais por meio de um planejamento fatorial com as seguintes variáveis: tempo de reação, temperatura, pressão, massa do catalisador, relação óleo/álcool e agitação, empregando o catalisador que apresentou o melhor desempenho catalítico na etapa anterior;
- Caracterizar o catalisador que desempenhou melhor atividade catalítica na reação de transesterificação através das técnicas de DRX, IV e Microscopia Óptica;
- Caracterizar o biodiesel de acordo com as especificações da ANP baseadas nas normas da ABNT, ASTM E ISO.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Aqui estão relacionados os reagentes, equipamentos, acessórios, assim como a descrição do procedimento metodológico. As análises físico-químicas do óleo e do biodiesel foram realizadas no Laboratório Núcleo de Biodiesel, Laboratório Central Analítica e Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo – LAPQAP localizado no Pavilhão Tecnológico, respectivamente, do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Campus do Bacanga, UFMA.

4.1 Reagentes

A Tabela 4 apresenta a relação dos reagentes utilizados no decorrer dos experimentos deste trabalho.

Tabela 4: Reagentes: pureza e fabricante

REAGENTES	PUREZA (%)	FABRICANTE
Ácido Acético Glacial	99,7	CQA
Ácido Clorídrico	37,0	CQA
Amido Solúvel P. A.	-	Isofar
Argila Bentonita Sódica		IMA Laptec
Argila Bentonita Pura	-	IMA Laptec
Argila Cálcio Marinho Sódico	90,9	Calmar Mineração
Argila Cálcio Marinho Puro	90,9	Calmar Mineração
Ácido Sulfúrico P. A.	95,0-98,0	Quimex
Biftalato de Potássio P. A.	99,5	Cromoline Química Fina
Carbonato de Cálcio	99,0	Merck
Carbonato de Lítio	98,5%	Merck
Clorofórmio P. A.	99,3	Quimex
Dicromato de Potássio	99,9	Merck
Etanol P. A.	99,3	Quimex
Éter Etilíco P. A.	99,5	Proquimios
Fenolftaleína P. A.	-	Reagen
Hexano	98,5	Proquimios
Hidróxido de Bário monohidratado	97,0	Fluka
Hidróxido de Bário octahidratado	98,0	Merck
Hidróxido de Sódio P. A.	97,0	Quimex
Iodeto de Potássio P. A.	99,5	Quimex
Iodo Resssublimado P. A.	99,8	Isofar
Metanol	99,8	Quimex
Óxido de Alumínio	99,7	Merck
Óxido de Cálcio	97,0	Merck
Óxido de Lantânio	99,9	Vetec
Óxido de Magnésio	97,0	Merck
Óxido de Nióbio pentahidratado	-	Merck
Óxido de Silício	-	Degussa
Óxido de Zinco	99,0	Isofar
Sulfato de Sódio Anidro P. A.	99,0	Quimex
Solução de Wijs	-	Merck
Tetracloroeto de Carbono	99,9	Sigma
Tiosulfato de Sódio pentahidratado	99,5	Meck

4.2 Equipamentos e acessórios

- Agitador Magnético, Modelo 752, FISATOM; Agitador Magnético com Aquecimento, Modelo 258, FANEM; Agitador Mecânico, RW20, IKA LABORTECHNIK; Balança DH AUS Precision Plus TP200; Estufa, Q-317B32, QUIMIS;

Manta de aquecimento, Q-321A25, QUIMIS; Membrana Filtrante de Nylon 66, 0,45 μm x 47 mm, SUPELCO; Reator de Aço Inox, acoplado com um controlador de temperatura digital 48x48, RIZZI-THERM, com 01 linha configurável tipo J, K, Pt 100 - com auto tuning, uma Resistência elétrica tipo coleira de mica, com capa de aço inox AISI 430 - diâmetro interno de 80 mm x largura de 80 mm - com potência de 500 watts x tensão de alimentação de 200 volts FC-6 (abraçadeira com orelhas), um relé de estado sólido para controle de 01 fase amperagem máxima de 10 A - 0 a 24 Vcc, controle por pulso e um Termopar tipo J, com isolamento mineral com diâmetro de 1/8" x 80 mm - com bujão com rosca de 1/8" Gás "FLEXIVEL" com cabo de compensação com comprimento 3 m; Microscópio Óptico Olympius BX51; Aparelho de Ponto de Fusão, Modelo 430, Fisatom; Banho Termostático, CT 52, SCHOTT; Bomba à Vácuo Modelo, Q-355D2, QUIMIS; Kapillar – Viskosimeter Modelo 520 01/75 SCHOTT; Kapillar – Viskosimeter Modelo 520 10/100 SCHOTT; pHmetro, Q-400M2, QUIMIS; Banho Termostático, Q -218.2, QUIMIS; Centrífuga, BIOENG BE 6000; Densímetro Density Meter, DMA-4500; Espectrômetro Infravermelho Médio, Modelo MB-Series, BOMEM Hartmann and Braun; Prensa Hidráulica, Modelo Graseby Specac com pressão de 20 toneladas; Cromatógrafo a Gás, VARIAN CP 3800, equipado com injetor 1175 com e sem divisão de fluxo (split/splitless), coluna capilar VARIAN (WCOT sílica fundida) de fase estacionária 5 % fenil 95 % dimetilpolisiloxano com dimensões 30 m de comprimento, 0.25 mm diâmetro interno e 0.25 μm de espessura de filme e um detector de ionização em chama (DIC); Difrátômetro de Raios-X, XRD-6000, Shimadzu;

4.3 Aquisição da matéria prima

O tipo de óleo empregado nas reações de transesterificação foi o óleo de babaçu semi-refinado adquirido diretamente da empresa Oleaginosas do Maranhão (OLEAMA) que obteve melhores resultados nos experimentos.

4.4 Metodologias

4.4.1 Análise físico-química do óleo de babaçu (*Orbigynia martiniana*)

As análises do óleo de babaçu foram realizadas de acordo com as normas internacionais do Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives - SMAOFD (IUPAC, 1987; CECCHI, 2004; MORETTO, 1989). As análises do biodiesel puro (B100) foram realizadas de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2004) indicadas pela Resolução nº 42 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2004).

4.4.1.1 Índice de Acidez (I.A.) - SMAOFD 2.201

Pesou-se 2,0 g da amostra em um erlenmeyer, adicionou-se 25,0 mL de solução de éter-álcool (1:1) previamente neutralizada com uma solução etanólica de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína 1,0 % e titulou-se com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ até atingir a coloração rósea.

O cálculo baseia-se na equação:

$$I.A. = \frac{56,1 \times V \times M \times f}{m}$$

Equação - 1

Para:

I.A. = é o índice de acidez;

V = é o volume, em mL, da solução de KOH;

M = é a molaridade da solução de KOH;

f = é o fator de correção da solução de KOH, f = 0,8;

m = é a massa, em g, da amostra.

4.4.1.2 Índice de Iodo (I.I.) – SMAOFD 2.205

Pesou-se 1,0 g da amostra de óleo, dissolveu-se em 15,0 mL de tetracloreto de carbono, adicionou-se 25,0 mL da solução de Wijs e colocou-se ao abrigo da luz por 1 h. Após adicionou-se 20,0 mL da solução de iodeto de potássio 15,0 % e 150,0 mL de água purificada previamente fervida e fria, titulou-se com a solução padrão de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até que adquira uma coloração amarelo-palha, e adicionou-se 2,0 mL do indicador amido até formação de uma coloração azul intensa e continuou a titulação até que a coloração azul desapareça. O índice de iodo foi determinado pela seguinte equação:

$$I.I.(%) = \frac{PM \times V \times M \times f}{m \times 10}$$

Equação - 2

Para:

I.I. = é o índice de iodo (peso de iodo absorvido por 100,0 g da amostra);

PM = peso molecular do iodo = $126,9 \text{ g mol}^{-1}$;

V = $V_2 - V_1$;

V_2 = é o volume, em mL, da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, usada no teste em branco;

V_1 = é o volume, em mL, da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, usada no teste com o óleo;

M = é a molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

f = é o fator de correção da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, f = 1;

m = é a massa, em g, da amostra.

4.4.1.3 Índice de Peróxido (I.P.) – SMAOFD 2.501

Dissolveu-se 3,0 g da gordura em uma solução de ácido acético-clorofórmio, adicionou-se um 1,0 mL da solução de iodeto de potássio saturada, 75,0 mL de água purificada, foi titulado com iodo liberado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; usando solução de amido 1,0 % como indicador. O resultado foi expresso como equivalente de peróxido por 100,0 g de amostra, pela seguinte equação:

$$I.P.(%) = \frac{V \times M \times f \times 1000}{m}$$

Equação - 3

Para:

I.P. = é o índice de peróxido;

$V = V_2 - V_1$;

V_1 = é o volume (mL) da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ usada no teste em branco;

V_2 = é o volume (mL) da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ usada no teste com o óleo;

M = é a molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

f = é o fator de correção da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $f = 1$;

m = é a massa, em g, da amostra.

4.4.1.4 Umidade

Pesou-se 5,0 g da amostra em uma cápsula de porcelana, previamente aquecida por 60 min na estufa à $85 \text{ }^\circ\text{C}$, resfriou-se em dessecador e pesou-se. Aqueceu-se a amostra em estufa à $85 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min, resfriou-se em dessecador até temperatura ambiente e pesou-se. Repetiram-se as operações de aquecimento e resfriamento até peso constante. A umidade é determinada pela seguinte equação:

$$U(\%) = \frac{P \times 100}{m}$$

Equação - 4

Para:

U = é a determinação da umidade;

P = n° de g da umidade;

m = é a massa, em g, da amostra;

4.4.1.5 Percentagem de ácidos Graxos Livres (% A.G.L.)

Colocou-se algumas gotas de óleo em 50,0 mL de álcool etílico em um erlenmeyer, e adicionou-se 2,0 mL de fenolftaleína como indicador. Aqueceu-se o erlenmeyer em banho-maria até 60-65 °C. Em seguida, adicionou-se a solução aquosa de NaOH 0,1 mol L⁻¹ até produzir uma coloração rosa fraca permanente, titulou-se com a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, ocasionalmente aquecido e agitou-se vigorosamente até o aparecimento de uma coloração rosa fraca no álcool sobrenadante. O cálculo do teor de ácidos graxos livres baseou-se na equação:

$$A.G.L.(%) = \frac{V \times M \times f \times 2802}{m}$$

Equação - 5

Para:

A.G.L. = é a percentagem de ácidos graxos livres na amostra;

V = é o volume, em mL, da solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ ; usada no teste com o óleo;

M = é a molaridade da solução de NaOH;

f = é o fator de correção da solução de NaOH, f = 0,97;

m = massa, em g, da amostra;

4.5 Seleção dos catalisadores

Com vistas a selecionar os catalisadores heterogêneos ácidos e básicos mais promissores para a transesterificação de óleos vegetais, visando à produção de biodiesel,

foi feito um levantamento da literatura. Após a análise de todas as informações coletadas, os sólidos, listados a seguir, podem ser catalisadores promissores para a reação de transesterificação do óleo de babaçu, esses compostos estão classificados de acordo com a acidez e basicidade de Bronsted-Lewis (SMITH, 1987):

Tabela 5: Composição ácida ou básica dos catalisadores

Composto Químico	Ácido	Básico
Argila Bentonita pura	Lewis	-
Argila Bentonita sódica	Lewis	-
Argila Cálcio marinho puro	Lewis	-
Argila Cálcio marinho sódico	Lewis	-
CaCO ₃		Lewis
Li ₂ CO ₃		Lewis
Ba(OH) ₂ .H ₂ O		Lewis
Ba(OH) ₂ .8H ₂ O		Lewis
Al ₂ O ₃	Bronsted- Lewis	-
CaO	Lewis	-
MgO	Lewis	-
La ₂ O ₃	Lewis	-
SiO ₂	Lewis	-
ZnO	Lewis	-

Para comparar a atividade do catalisador na reação de transesterificação do óleo de babaçu com metanol, as reações foram realizadas sob condições idênticas de operação, com exceção da razão molar álcool: óleo que variou de 6:1 a 25:1. A pressão utilizada na reação foi empregada a da literatura (pressão atmosférica - 1 atm) (MAZZOCCHIA *et al.*, 2004) e esta foi usada para todos os experimentos. A temperatura máxima em sistema aberto empregado nas reações de transesterificação não pode exceder o ponto de ebulição do álcool (metanol – P. E. 65 °C), então a temperatura adequada para os experimentos foi de 60°C. A faixa de razão molar 6:1 - 25:1 empregada na reação de transesterificação

utilizando os catalisadores heterogêneos, a que mais se destacou dentre os experimentos foi à razão molar 6:1 e 15:1 a partir desses dados foi escolhido a melhor faixa para otimização do processo com o respectivo catalisador selecionado.

No processo de decantação foi observado que o tempo de separação das fases pode ser atenuado de 24 horas para 12 horas e com isso diminuiria o tempo do processo de produção de biodiesel incluindo todas as etapas de purificação dos ésteres como: filtração, centrifugação, destilação, decantação, lavagem e secagem.

4.6 Montagem do reator catalítico

O reator catalítico (Figura 7) na forma de um copo com tampa foi produzido com aço inox 316. As paredes do copo com 125 mm de espessura têm a capacidade volumétrica de 300 mL. A tampa contém cinco portas que permite a coleta de amostras bem como o acoplamento de dispositivos tais como: manômetro, termopar, agitador e válvula de segurança. O reator foi produzido pela Metalúrgica São Marcos - São Luis-MA. Para aquecimento do reator foi empregada uma resistência elétrica com isolante de mica na forma de coleira, de maneira a envolver todo o copo cilíndrico. Um termopar do tipo J flexível foi acoplado a uma das portas do reator para monitorar a temperatura do meio reacional. Para manter a temperatura desejada o termopar foi conectado a um controlador de temperatura digital (Empresa Rizzi Therm). Os terminais do relé de estado sólido do controlador de temperatura digital foram conectados a resistência elétrica que envolve o reator. A informação vinda do termopar é comparada com a temperatura desejada e por meio de técnicas de controle PID (Proporcional, Integral e Derivativo) do controlador digital, mantém constante a temperatura na amostra. Para agitação da amostra foi

empregado um agitador magnético externo com rotação máxima superior a 1000 rpm (FANEM). A pressão do sistema foi observada através de um manômetro com fundo de escala de 14 Kgf/cm².

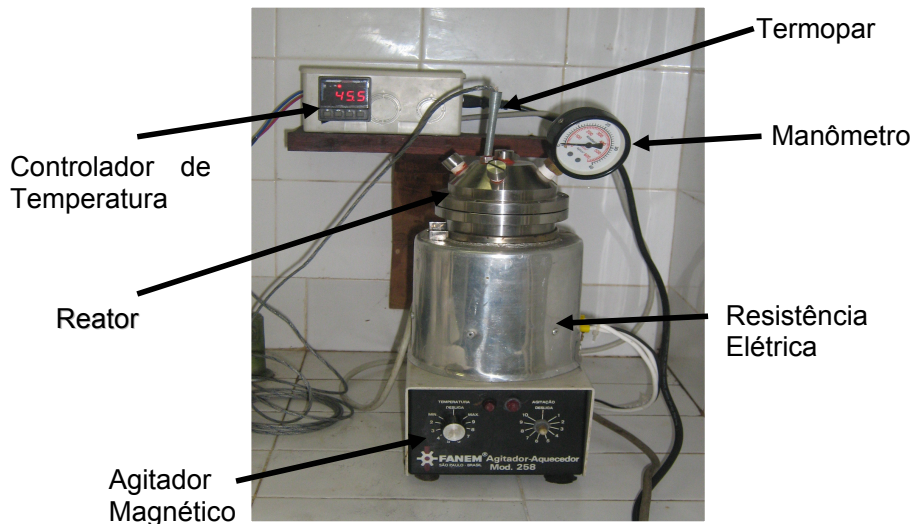


Figura 7: Montagem do Reator Catalítico

4.7 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos, sob condições padrões, definidas com base na literatura específica (NOUREDDINI, 2001; EBIURA *et al.*, 2005; XIE *et al.*, 2005; SILVA, 2004). O processo utilizado para obtenção de biodiesel consiste nas seguintes etapas: a secagem do óleo, ativação do catalisador, a reação do óleo com o álcool e o catalisador, decantação, separação dos ésteres da glicerina, purificação secagem e análises físico-químicas do biodiesel (Figura 8).

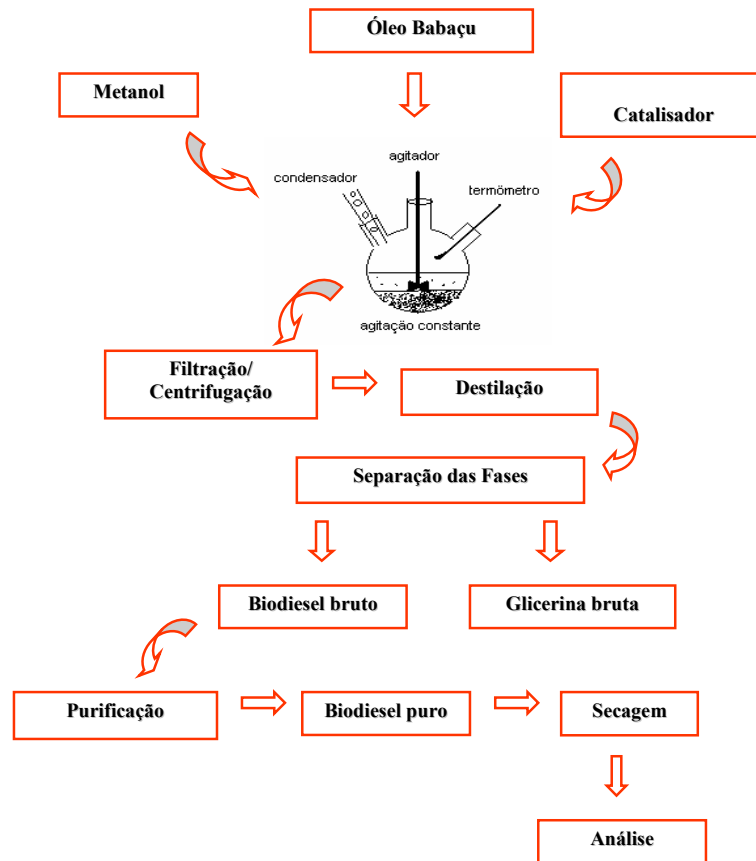


Figura 8: Fluxograma da produção de biodiesel

4.7.1 Pré-tratamento do óleo de babaçu semi-refinado e dos catalisadores

O tipo do óleo empregado para a reação de transesterificação foi o óleo de babaçu semi-refinado porque testes realizados anteriormente com o óleo de babaçu clarificado não obtiveram resultados satisfatórios para a conversão a ésteres, então utilizou-se óleo de babaçu semi-refinado que produziu bons resultados nos ensaios realizados. O óleo de babaçu semi-refinado foi aquecido em estufa a 110 °C durante 3 horas. Após colocou-se no dessecador até atingir a temperatura ambiente (25 °C) para ser utilizado no decorrer dos experimentos.

Para os catalisadores utilizados na obtenção do biodiesel foi realizado um pré-tratamento antes dos ensaios rotineiros, todos foram ativados a 120 °C por 12 horas para retirada de algumas impurezas ou umidade. Depois foi colocado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente (25 °C) para ser empregado posteriormente nos testes catalíticos.

4.7.2 Reação de transesterificação

Todas as reações catalíticas foram realizadas num balão de fundo redondo de três bocas com capacidade de 250 mL (reator). Inicialmente, adicionou-se o óleo de babaçu semi-refinado, após o metanol numa razão molar de 6:1 a 25:1 ao reator e em seguida colocou-se 1 % da concentração de catalisador em relação à massa molar do óleo de babaçu. Feito isso, o reator foi colocado numa manta de aquecimento e a ele foram acoplados um agitador mecânico, um condensador de refluxo e um termômetro.

Montado o sistema experimental de testes catalíticos, elevou-se à temperatura do meio reacional para 60 °C quando essa temperatura foi atingida, o agitador foi ligado a uma rotação constante e igual a 923 rpm. Este momento foi considerado como sendo o início da reação de transesterificação. O tempo de reação para todos os experimentos com os respectivos catalisadores foi de 180 min. Encerrada a reação, o conteúdo do reator foi filtrado sob vácuo, para separar o catalisador, empregando-se para isso uma membrana filtrante de Nylon com diâmetro de poros igual a 45 µm. Encerrada a filtração, transferiu-se para um balão de fundo redondo. Alguns dos catalisadores utilizados na reação de transesterificação além de filtrados também foram centrifugados a 3.400 rpm/20 min para retirar o excesso da mistura reacional. Após o tempo de centrifugação, removeu-se a fase de biodiesel e glicerina com auxílio de uma pipeta Pasteur e transferiu-se para um balão de fundo redondo.

4.7.3 Análise qualitativa da taxa de conversão dos ácidos graxos por cromatografia de camada fina (CCF)

Para verificar a taxa de conversão dos ésteres metílicos, a amostra foi coletada com auxílio de capilares de vidro em intervalos regulares de 5, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min definido de acordo com a velocidade de consumo do óleo de babaçu. A amostra obtida foi analisada qualitativamente por CCF em placas de sílica prontas (Merck), a fase móvel utilizada foi uma mistura de hexano: éter: ácido acético com eluentes na proporção de 32: 8: 0,8; em seguida revelou-se a placa com vapor de iodo. Calculou-se o RFs (Tempo de retenção) (COLLINS *et al.*, 1997) das manchas padrões e dos componentes das amostras.

Com isso, foi possível acompanhar a formação do biodiesel, assim como, o consumo do óleo de babaçu ao longo do tempo de reação, o qual foi fixado em 180 min, para todos os testes catalíticos realizados. O cálculo do RFs da CCF baseou-se na equação:

$$RFs = \frac{dr}{dm}$$

Equação - 6

Para:

RFs – Tempo de Retenção da amostra;

dr – Distância percorrida pela fase móvel, cm;

dm – Distância percorrida pelos componentes, cm;

4.7.4 Decantação

Após a filtração e/ou centrifugação, as fases obtidas da mistura reacional passaram por um processo de destilação, onde o excesso de álcool que não participou da reação foi recuperado. Em seguida a mistura éster-glicerina foi transferida para um funil de separação, as fases orgânicas foram marcadas para observar a quantidade de produto

formado, mantido em repouso por 24 horas, sendo em seguida separadas as duas fases e pesadas.

4.7.5 Purificação do biodiesel metílico de babaçu

A purificação do biodiesel garante que traços de catalisador e de sabões que, porventura, tenham sido formados no decorrer da reação sejam eliminados da fase biodiesel (SUPPES *et al.*, 2001). O biodiesel produzido foi lavado de acordo com o catalisador empregado.

Para os catalisadores CaO e MgO efetuou-se a primeira lavagem com adição de éter etílico e em seguida solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ repetida 4 vezes, após adicionou-se 2 vezes água destilada a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (SUPPES *et al.*, 2001) utilizando a técnica de borbulhamento com ar, por 30 min cada lavagem (Figura 9). Por fim, o éter dietílico foi evaporado da fase biodiesel por aquecimento em banho-maria a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min.

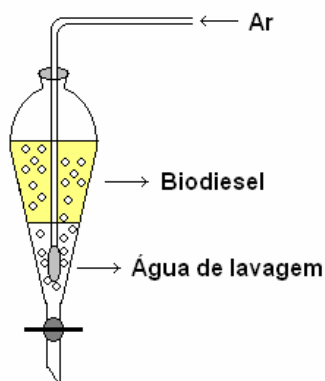


Figura 9: Processo de lavagem do biodiesel

Para o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mono e octahidratado efetuaram-se a primeira lavagem com solução de H_2SO_4 10^{-1} Mol/L (MAZZOCCHIA, 2004) para solubilizar o excesso de catalisador, após adicionou-se água destilada a 50°C utilizando a técnica de borbulhamento com ar, por 30 min a cada lavagem.

Para a bentonita sódica, fez-se a primeira lavagem com solução de HCl 1 mol L⁻¹, após adicionou-se água destilada a 50 °C utilizando a técnica de borbulhamento com ar, por 30 min a cada lavagem.

No final de cada lavagem, para todos os catalisadores utilizados, deixou-se o biodiesel e a água de lavagem em repouso por 10 min em um funil de separação para a separação das fases. O número de lavagens é determinado por meio do pH da água de lavagem. Cessam-se as lavagens quando o pH da água de lavagem atinge em torno de 6,5 que é o pH próximo da água destilada indicando assim que todas as impurezas do biodiesel foram eliminadas, ou seja, o álcool em excesso e o restante de catalisador. Em seguida, o biodiesel foi seco, empregando para isso 2,0 % de sulfato de sódio, em relação à massa da fase final do biodiesel. Esse tratamento de secagem foi realizado sob temperatura de 120 °C durante 12 horas. Para Finalizar, a fase biodiesel foi filtrada para a remoção do sulfato de sódio e pesado para posteriormente serem efetuados as análises físico-químicas.

4.7.6 Análises físico-químicas dos ésteres metílicos de babaçu

A metodologia utilizada nas análises físico-químicas do biodiesel segue as normas da “Associação Brasileira de Normas Técnicas” – ABNT (2007), as normas internacionais “American Society for Testing and Materials” ASTM (ANP, 2007), a “International Organization for Standardization” – ISO (RIVAL, 1990) e do “Comité Européen de Normalisation” – CEN (RIVAL, 1990). Em geral, compreende os ensaios de Índice de Iodo, Densidade, Viscosidade, Teor de ésteres e glicerina no biodiesel, IV.

4.7.6.1 Determinação da massa específica

A massa específica das amostras de óleo e biodiesel foram determinadas segundo as normas ASTM D-4052 (ANP, 2007) foi utilizado um densímetro digital, Density Meter DMA-4500. Após a calibração do equipamento com água purificada deionizada, mediu-se 5,0 mL de amostra do óleo preenchendo-se a célula do densímetro com auxílio de uma seringa para fazer a determinação da densidade. A leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento a 20 °C g cm⁻³.

4.7.6.2 Determinação da viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática (ANP, 2007) foi determinada pelo método ASTM D445. Determinou-se o tempo de escoamento do volume do óleo pelo viscosímetro Cannon-Fenske 520 10/100 e do biodiesel 520 10/75 em um banho termostático SCHOTT CT 52 a temperatura de 40 °C. O cálculo da viscosidade cinemática é mostrado na equação abaixo:

$$V = k \times t$$

Equação - 7

Para:

V = viscosidade cinemática (mm² s⁻¹)

K₁ = constante do viscosímetro capilar para o biodiesel – 0,008 mm² s⁻²

K₂ = constante do viscosímetro capilar para o óleo – 0,01525 mm² s⁻²;

t = tempo gasto para o líquido fluir através do viscosímetro (s);

4.7.6.3 Teor de ésteres e glicerina

Para determinar o teor de ésteres, ou seja, o percentual de conversão destes, nas reações de transesterificação e o teor de glicerina livre presente no biodiesel. Utilizou-se um método cromatográfico que consiste no uso de um Cromatógrafo a Gás, modelo VARIAN CP-3800, equipado com um injetor 1177 com divisão de fluxo (1:50) e um

detector Ionização em Chamas, uma coluna capilar VARIAN (WCOT sílica fundida) (5 % fenil e 95 % dimetilpolisiloxano) com dimensões de 30 m x 0,25 mm d.i. e 0,25 µm de espessura do filme (GOH, 1985; FREEDMAN *et al.*, 1986; PLANCK, 1995). Conforme a Tabela 6 segue as condições de operação cromatográficas.

Tabela 6: Condições cromatográficas

PARÂMETRO	VALOR
Fluxo da Coluna	1,2 mL/min
Temperatura do Detector	300 °C
Temperatura do Injetor	290 °C
Temperatura do Forno	150 °C – 1 min / 240 °C - 2 min / 300 °C -21 min
Gás de Arraste	Hélio (99,95 %)
Volume Injetado	1,0 µL

4.7.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectrometria é o processo analítico-instrumental baseado nas propriedades de absorção, emissão e reflexão de energia eletromagnética em região específica do espectro (PAVIA, 1996; SILVERSTEIN, 2000).

4.7.7.1 Preparo das pastilhas de KBr

O KBr foi previamente dessecado em estufa à 120 °C até peso constante e triturado em almofariz . Posteriormente foram colocados 0,1 g do KBr no pastilhador seguido de compressão em prensa hidráulica – Modelo Graseby Specac com pressão de 15 toneladas, para obtenção das pastilhas finas e transparentes, a fim de garantir que a pastilha seja translúcida pela qual a luz pode passar. Portanto, o brometo de potássio não absorve radiação infravermelha, então as únicas linhas espectrais a aparecer serão da amostra.

4.7.7.2 Análise em pastilhas de KBr

A amostra de óleo de babaçu e do biodiesel foram colocadas sobre as pastilhas de KBr com auxílio de capilares de vidro. As pastilhas obtidas foram inseridas no compartimento de leitura do espectrofotômetro do infravermelho marca BOMEM, modelo MB - Series e analisadas, obtendo-se os espectros de óleo de babaçu e do biodiesel numa faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} .

4.8 Análises físico-químicas do catalisador selecionado para produção de biodiesel de babaçu metílico

4.8.1 Difração de Raios-X

As medidas dos difratogramas de raios-X do catalisador foram analisadas em um Difratorômetro de Raios-X da Shimadzu, XRD-6000. Utilizou-se a radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0,02 \text{ nm}$), com uma voltagem de aceleração do tubo de emissão de cobre de 40 kV (corrente de 30 mA), a faixa de análise em 2θ de $30 - 70^\circ \text{C}$ com uma velocidade de varredura $5^\circ \text{C min}^{-1}$. Os dados foram processados com um software DiffracPlus. As fases foram identificadas usando o arquivo de difração (PDF) e o banco de dados (JCPDS – Centro Internacional para dados de Difração).

4.8.2 Microscopia óptica

Para análise da morfologia estrutural do catalisador utilizou-se um Microscópio Óptico Olympus BX51 composto de um Analisador e Imagem com um software Image – Pro Plus. A amostra do catalisador foi transferida para uma lâmina de vidro com um

auxílio de uma espátula, após colocou-se no equipamento para fazer a análise com aumento óptico de 5x para observar o aspecto cristalino da amostra.

4.8.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras do catalisador foram obtidos em um espectrofotômetro de marca BOMEM, modelo MB-Series. A catalisador hidróxido de bário ($\pm 0,080$ g) foi adicionado ao KBr, com auxílio de uma espátula e triturados no almofariz. Posteriormente foram colocados 0,1 g da mistura no pastilhador prensado em forma de pastilha em uma prensa hidráulica – Modelo Graseby Specac com pressão de 15 toneladas até a obtenção de uma espessura fina (± 2 mm). Fez-se a análise numa faixa de $4000 - 400$ cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

4.8.4 Determinação do ponto de fusão do catalisador hidróxido de bário mono e octahidratado puro e quando foram ativados a temperatura de 120 e 200 °C

Colocou-se uma pequena quantidade do catalisador hidróxido de bário puro e quando este foi ativado a temperatura de 120 e 200 °C num vidro de relógio, em seguida foi introduzido na extremidade aberta dos tubos capilares para que a substância se deposita-se no fundo do tubo capilar. Após colocou-se o capilar no suporte de amostra existente no aparelho do Ponto de Fusão Modelo 430. A leitura foi determinada por meio de um termômetro acoplado no equipamento.

4.8.5 Determinação da solubilidade do catalisador hidróxido de bário mono e octahidratado ativado a 120 °C

4.8.5.1 Em metanol

Pesou-se 10 amostras do catalisador com 0,1 g de hidróxido de bário mono e octahidratado ativado a 120 °C. Mediu-se o volume de 50,0 mL de metanol em uma proveta e transferiu para um béquer. Em seguida foram adicionados 0,1 g do catalisador a cada 5 min no béquer com agitação magnética até completar a quantidade de 1,0 g, observando-se a solubilização do catalisador.

4.8.5.2 Na mistura reacional

Mediu-se o volume de 50,0 mL de óleo de babaçu em uma proveta, transferiu-se para um balão de fundo redondo, em seguida adicionou-se 21,0 mL de metanol e depois 1,0 g do catalisador. Colocou-se a mistura reacional em um banho-maria com refluxo. Iniciou-se o teste com temperatura de 40 °C, então, foi aumentando gradativamente a temperatura a cada 10 °C/ 20 min até atingir a temperatura de 90 °C e observou-se a solubilidade do catalisador no meio reacional.

4.9 Planejamento estatístico dos ensaios experimentais para o catalisador selecionado Ba(OH)₂.H₂O

Planejamentos estatísticos ou planejamentos fatoriais são ferramentas muito importantes para otimização de processos ou sistemas, pois, fornece com uma menor quantidade de experimentos, uma maior quantidade de informações e indicações sobre a influência das variáveis estudadas (BOX *et al.*, 1978).

A análise dos dados experimentais assim obtidos identificará as melhores condições, os fatores de maior influência nos resultados e as interações entre os mesmos para um dado processo. Com isso, um planejamento estatístico torna-se importante nos sistemas investigados possibilitando economia de tempo, material e recursos quando

comparada com a metodologia clássica (tentativa e erro) (MORGAN, 1989; MONTGOMERY, 1991; BRUNS, 1995).

Neste trabalho foi feito um planejamento fatorial completo 2^4 para determinar as condições experimentais que elevassem a produção de ésteres metílicos resultantes da reação de alcoólise. As variáveis escolhidas foram: quantidade de catalisador (g), tempo de reação (h), temperatura da reação ($^{\circ}\text{C}$), razão molar álcool: óleo e suas interações na resposta: percentagem de conversão a ésteres e rendimento de biodiesel.

A Tabela 7 mostra respectivamente as variáveis a serem estudadas para otimizar as condições reacionais, os ensaios foram realizados segundo um projeto ortogonal de primeira ordem (BOX *et al.*, 1978) constituído de 16 ensaios e 4 pontos centrais feitos aleatoriamente, para estimar o erro experimental. Este erro experimental observado foi obtido através da média e desvio padrão da conversão de ésteres. O uso do planejamento fatorial completo 2^4 e pontos centrais 2^2 permitiram expressar como resposta: o rendimento de biodiesel e a conversão dos ésteres metílicos do óleo de babaçu por meio de um modelo linear proposto por BOX *et al.*, assim sendo, a resposta é uma função das variáveis significativas do processo de obtenção de biodiesel. A estimativa dos parâmetros foi efetuada pelo programa Software STATISTIC 7 para estudar os efeitos e as interações das variáveis. Os fatores escolhidos foram: concentração do catalisador, tempo, temperatura e razão molar (RM) álcool: óleo. A agitação foi fixada em 900 rpm para todos os experimentos para evitar a limitação de transferência de massa no sistema. A pressão atmosférica empregada está relacionada com o valor da temperatura utilizada em cada um dos experimentos que variou de 4,5 – 14,5 kgf/m². Pela matriz experimental podem-se

avaliar quais dos fatores em análise têm influência significativa sobre as repostas investigadas, ou seja, a conversão de ésteres metílicos e rendimento de biodiesel.

Tabela 7: Fatores do planejamento fatorial 2^4 para biodiesel metílico de babaçu

Variável	Nível (- 1)	Ponto Central (0)	Nível (+ 1)
Razão molar MeOH:óleo	6:1	9:1	12:1
Temperatura (°C)	80	120	160
Tempo de reação (hora)	1,0	2,0	3,0
Catalisador (%)	0,2	0,6	1,0

A escolha dos fatores a serem avaliados, bem como de seus respectivos níveis, foram baseados na literatura (BENJUMEA *et al.*, 2004; OLVEIRA *et al.*, 2004; SOUSA, 2007) sobre planejamento fatorial em biodiesel, assim como na experiência adquirida pelo nosso grupo de pesquisa, a respeito de reações catalíticas com biodiesel (SILVA, 2004).

Os testes catalíticos baseados no planejamento fatorial com o catalisador selecionado foram realizados em um reator de aço inox acoplado com um controlador de temperatura digital, uma resistência elétrica tipo coleira de mica, um relé de estado sólido, um termopar tipo J e um manômetro para controle da pressão interna do meio reacional.

Tais testes foram conduzidos de acordo com o procedimento descrito a seguir. Mediu-se 50,0 mL do óleo de babaçu, um volume de álcool desejado transferindo-se para o reator sendo em seguida adicionado o catalisador $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Por fim, o reator foi hermeticamente fechado. Após a temperatura de reação ter sido estabilizada, a agitação foi ajustada para o valor desejado (900 rpm), sendo este momento considerado como o início da reação. A escolha do catalisador hidróxido de bário monohidratado foi devido aos resultados obtidos anteriormente, nos quais demonstrou melhor atividade catalítica para conversão a ésteres metílicos.

A Tabela 8 apresenta o planejamento fatorial 2^4 do biodiesel metílico de babaçu com o catalisador $Ba(OH)_2.H_2O$.

Tabela 8: Planejamento fatorial 2^4 para o biodiesel metílico de babaçu

Ensaio	Catalisador	Tempo	Temperatura	Razão Molar
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0
20	0	0	0	0

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise físico-química do óleo de babaçu semi-refinado

As análises físico-químicas do óleo de babaçu foram realizadas determinando-se alguns parâmetros tais como: índice de acidez, índice de iodo, percentagem de ácidos graxos livres, índice de peróxido, teor de umidade, densidade, viscosidade. Estes métodos estão relacionados nas normas nacionais da Associação Brasileira de Normas técnicas - ABNT e internacionais do “Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivates” - SMAOFD para os óleos vegetais publicadas pela IUPAC (IUPAC, 1987).

O índice de acidez dos óleos vegetais, que indica o teor de ácidos graxos livres no óleo, é uma importante característica do óleo, tendo em vista que os ácidos graxos formam em meio básico os sais de ácidos graxos (sabões) responsáveis pela formação de emulsão durante a lavagem do biodiesel, dificultando a separação do biodiesel da glicerina, como também reduzindo o rendimento da reação. Uma outra característica relevante para o processo de transesterificação é o teor de água, pois esta reage com o catalisador básico provocando a hidrólise dos ésteres obtidos no decorrer do processo de alcoólise dos triglicerídeos (DANTAS, 2006).

Conforme os resultados dos ensaios físico-químicos do óleo de babaçu semi-refinado apresentados na Tabela 9 mostraram-se dentro das especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Quando o índice de acidez está abaixo de 2 mg KOH/g de óleo, assim como o teor de umidade abaixo de 0,5% e o índice de peróxido menor que 12 meq de O₂/1000g de óleo, esse óleo pode ser empregado na reação de alcoólise para produção de biodiesel. O valor do índice de iodo está de acordo com a norma do SMAOFD 2.205.

Tabela 9: Análises físico-químicas do óleo de babaçu

Parâmetros	Óleo de Babaçu
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,26
Índice de Peróxido (%)	6,50
Índice de Iodo (g/100g)	12,40
Umidade (%)	0,29
Porcentagem de Ácidos Graxos Livres (%)	0,05
Densidade Relativa à 20 °C	0,92
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	30,27

5.2 Seleção dos catalisadores que obtiveram melhor desempenho nos testes catalíticos para produção de biodiesel de babaçu metílico

Efetuuou-se as análises para obtenção de biodiesel empregando os compostos MgO, CaO, bentonita sódica e pura, hidróxido de bário mono e octahidratado, CaCO₃, La₂O₃, Li₂CO₃, SiO₂, Al₂O₃, ZnO, cálcio marinho puro e sódico, a partir desses experimentos fez-se a escolha do catalisador mais promissor para a reação de alcóolise com o óleo de babaçu semi-refinado levando como condição para a seleção a taxa de conversão a ésteres acima de 95 % e rendimento em massa de biodiesel superior a 50 %.

A taxa de conversão da mistura reacional para obtenção dos ésteres foi acompanhada por cromatografia de camada fina em intervalos regulares entre 5 min a 180 min definido de acordo com a velocidade de consumo do óleo de babaçu apresentando os seguintes resultados:

Para R1 (reação 1) o MgO, CaO, bentonita sódica, hidróxido de bário mono e octahidratado apresentaram melhor desempenho para produção de ésteres metílicos a partir dos 5 min de reação (Figura 10), para R2 (reação 2) o CaCO₃, La₂O₃, Li₂CO₃, SiO₂, Al₂O₃, ZnO, bentonita pura, cálcio marinho puro e sódico (Figura 11) não foi possível observar conversão da mistura reacional para as condições realizadas nos testes catalíticos (1 % de catalisador, tempo de reação 3 horas, temperatura 60 °C).

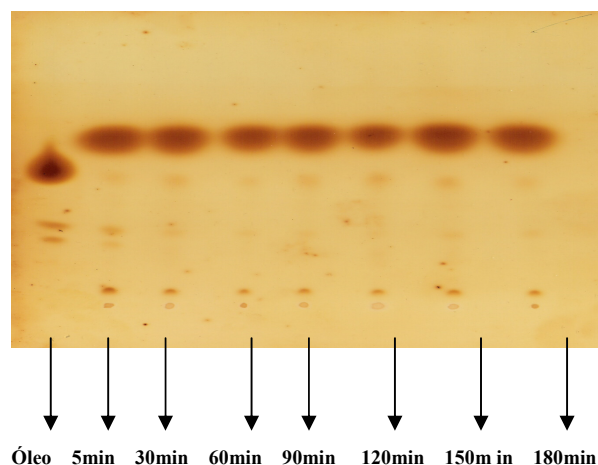


Figura 10: Análise cromatográfica do óleo de babaçu e da mistura reacional utilizando o $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com obtenção do biodiesel de babaçu metílico coletado em intervalos diferentes da reação. (R1)

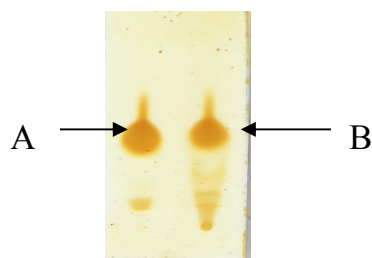


Figura 11: Análise cromatográfica do óleo de babaçu e da mistura reacional utilizando CaCO_3 que não observou-se conversão em biodiesel. Sendo (A) o óleo de babaçu e (B) a mistura reacional. (R2)

A Tabela 10 apresenta os RFs (tempo de retenção) da mistura reacional para conversão do óleo de babaçu em ésteres metílicos. O tempo de retenção dos constituintes da amostra determinado nas cromatoplas indicou se houve ou não separação dos compostos que constituem o produto da reação, ou seja, se realmente o óleo de babaçu foi convertido a ésteres empregando o catalisador adequado. Pôde-se observar que a R1 (Figura 10) o tempo retenção variou de 0,51 (óleo de babaçu) para 0,68 (formação dos ésteres) promovendo conversão a biodiesel, enquanto para a R2 (Figura 11) o tempo de retenção encontrado tanto para o óleo de babaçu como para a mistura reacional foi o mesmo (0,40), comparando o óleo com a mistura reacional na cromatoplasca pôde-se

observar que a mistura reacional utilizando o catalisador (CaCO_3) obteve uma pequena separação dos constituintes do triglicerídeo, mas essa conversão não foi significativa para obtenção de biodiesel.

Tabela 10: RFs (Tempo de retenção) do óleo de babaçu e do biodiesel metílico

Reação	Composto	Rfs (Tempo de Retenção)
R1	Óleo de babaçu	0,51
	Formação dos ésteres metílicos	0,68
R2	Óleo de babaçu	0,40
	Mistura Reacional	0,40

N

os

test

es catalíticos realizados com os catalisadores ativados *in situ* e analisados após a reação de transesterificação por cromatografia gasosa alguns deles apresentaram teor de ésteres significativos acima de 90 %. A Tabela 11 mostra os catalisadores que obtiveram conversão significativa e demonstraram boa atividade catalítica para reação de alcóolise, enquanto, para os outros compostos não foi observado conversão a biodiesel.

Tabela 11: Conversão dos ésteres metílicos do óleo de babaçu para os diferentes compostos testados

Catalisadores	Tipo de Catalisador	Teor de Ésteres (%)
Al_2O_3	Óxido	-
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Base moderada	97,93
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Base moderada	95,06
Bentonita Sódica	Argila de troca catiônica	93,84
Bentonita Pura	Argila básica	-
CaCO_3	Carbonato	-
CaO	Óxido	96,50
Cálcio Marinho Puro	Argila de troca catiônica	-
Cálcio Marinho Sódico	Argila básica	-
La_2O_3	Óxido	-
MgO	Óxido	91,46
SiO_2	Silicato	-
ZnO	Óxido	-

O $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mono e octahidratado apresentou ser um bom catalisador para a reação de transesterificação, mostrando boa atividade catalítica e conversão entre 97,0 e 95,0 %, respectivamente, maiores que os citados na literatura. LECLERCK *et al* (2001) empregou o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ com o óleo de canola apresentando conversão a ésteres metílicos de 81,0 %.

A Bentonita sódica apresentou conversão de ésteres metílicos de 93,8 % melhor que o MgO que foi de 91,5 %. Esse tipo de argila se aplica ao descoramento de óleos vegetais e sua ativação em meio ácido aumenta suas propriedades adsorptivas e catalíticas (FOLETTO *et al.*, 2000) estas propriedades catalíticas podem influenciar na natureza da reação catalítica podendo promover conversões mais elevadas no processo de transesterificação do óleo de babaçu. A bentonita foi empregada como suporte ao NaOH na produção de biodiesel utilizando gordura animal feitos no laboratório da PUC-PR (BIODIESEL, 2006).

Na reação de transesterificação empregando o CaO obteve-se uma conversão significativa de ésteres de 96,5 %. O CaO apresentou basicidade elevada em relação ao MgO , sua atividade catalítica aumenta em reações de alcoólise. STANISLAW (1999) empregou o CaO para produzir monoésteres a temperaturas de 200-220 °C com tempo de reação de 1 a 4 horas, esta mistura reacional forma uma suspensão (JOHNSON, 1989) que requer um processo de separação líquido – sólido.

O MgO apresentou boa atividade catalítica devido as suas ligações covalentes que contribuem para o seu caráter básico moderado (STANISLAW, 2000) com conversão de 91,5 % de ésteres. LECLERCK *et al* (2001) utilizou o MgO calcinado (450 – 550 °C)

para produção de biodiesel com tempo de reação de 22 horas, razão molar de álcool: óleo 75:1 obtendo conversão de 69,0 % de ésteres metílicos. CORMA *et al* (1998) empregou este mesmo composto em gordura na reação de glicerólise empregando temperatura de 40 °C com razão álcool: glicerol 12:1 obtendo conversão de 92,0 e 97,0 % de monoglicerídeos.

Os outros compostos apresentaram baixa ou nenhuma atividade catalítica para a mistura reacional, supostamente a certos fatores que podem ter influenciado na velocidade da reação, tais como: baixa temperatura empregada (60 °C), pressão ambiente (1 atm), agitação (923rpm), nessas condições empregadas o catalisador não interagiu totalmente com o triglicerídeo e o álcool para formação dos ésteres.

Tanto para o CaCO_3 como para o Li_2CO_3 não houve conversão a biodiesel em todos os testes realizados quando foram analisados tanto por cromatografia de camada fina e gasosa, obteve um percentual muito elevado de álcool nas duas fases analisadas e não se observou o teor de ésteres convertido no cromatograma. Segundo SUPPES *et al* (2001), o CaCO_3 foi eficiente para a glicerólise do óleo de soja com o etilenoglicol a temperaturas superiores à 200 °C. A temperatura é muito importante para transformar o íon carbonato numa base forte, sendo essa uma característica inerente aos sólidos básicos adequados à produção de biodiesel, visto que nos processo homogêneos a produção de biodiesel ocorre em temperaturas inferiores à 60 °C, portanto, a não atividade catalítica do CaCO_3 e do Li_2CO_3 pode está relacionada à baixa temperatura que foi utilizada (60 °C) na reação.

Por sua vez, os óxidos Al_2O_3 , o La_2O_3 e o SiO_2 são anfóteros e possuem caráter ácido fraco (XAVIER & SCHRANK, 2006; LEE, 1999), esse caráter ácido fraco assim como as condições empregadas na reação de transesterificação não foram satisfatórios para obter a conversão máxima a ésteres.

O ZnO não obteve um bom desempenho devido a baixa temperatura empregada na reação, no entanto, essa condição pode ter influenciado a atividade catalítica do composto no meio reacional não promovendo a conversão do óleo a ésteres. O ZnO tem a tendência de solubilizar parcialmente no meio reacional quando há elevadas concentrações de ácidos graxos livres e quando emprega temperaturas baixas, o que diminuiria seu potencial catalítico (SUPPES *et al.*, 2004).

As argilas (cálcio marinho puro e sódico e a bentonita pura) não converteram a biodiesel. O cálcio marinho possui em sua constituição um teor elevado de carbonato e a bentonita apresenta bastantes sítios ácidos de sílica, estes componentes encontrados nas argilas favoreceram baixa atividade catalítica na reação.

Entre os catalisadores que apresentaram conversão acima de 95 % e rendimento superior a 50 % para os ésteres metílicos, dos quais se destacam o Ba(OH)₂ mono e octahidratado. A partir da escolha destes catalisadores foram feitas análises físico-químicas para avaliar e comparar o melhor desempenho catalítico na obtenção de biodiesel.

5.3 Análise do biodiesel de babaçu metílico

Os valores mostrados na Tabela 12 representam as caracterizações físico-químicas do biodiesel de babaçu metílico empregando o catalisador Ba(OH)₂.H₂O que obteve melhor desempenho catalítico na reação e indicam que o biodiesel encontra-se nas condições permitidas pela Resolução 42 da ANP.

Tabela 12: Análises físico-químicas do biodiesel de babaçu metílico empregando o $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Parâmetros	Biodiesel de Babaçu	Limites ANP
Índice de Iodo (g/100g)	11,37	Anotar
Densidade Relativa à 20 °C (g cm^{-3})	0,87	Anotar
Viscosidade Cinemática a 40°C ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	3,91	Anotar
Teor de Ésteres (%)	97,89	96,5
Glicerina livre, máx. (%)	0,013	0,02
Metanol ou Etanol, máx. (%)	0,05	0,50

Anotar: os valores dos parâmetros estão relacionados ao óleo vegetal empregado e ao órgão que estabelece os limites máximos e mínimos das análises físico-químicas do biodiesel.

5.3.1 Análise cromatográfica do biodiesel de babaçu metílico

A Tabela 13 apresenta a composição média dos ésteres metílicos e de ácidos graxos do óleo de babaçu obtidos por cromatografia gasosa. O teor de ésteres presente no biodiesel de babaçu metílico empregando o $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com conversão de 97,93 % e percentagem de ácidos graxos de 90,95 % obtidos pela reação de transesterificação. O teor de ésteres foi superior ao estabelecido pelas normas de diversos países da comunidade europeia que é de 96,5 % e um rendimento percentual bem significativo de biodiesel puro, ou seja, 69,55 %.

Tabela 13: Composição média dos ésteres metílicos e de ácidos graxos no óleo de babaçu empregando o Ba(OH)₂.H₂O

Ácidos Graxos		Massa Molar dos Ésteres	% (ésteres)	% (ácidos graxos)
Composto	Tempo de Retenção (min)			
Caprílico	2,406	158	4,038	3,679
Cáprico	3,447	186	5,956	5,508
Láurico	5,122	214	27,447	25,652
Mirístico	7,014	242	17,562	16,546
Palmítico	8,943	270	12,682	12,024
Estereárico	10,658	284	21,627	20611
Oléico	10,715	282	1,307	1,2448
Linoléico	10,880	280	5,973	5,689
A	5,837	-	0,316	-
B	12,775	-	0,460	-
C	12,934	-	0,352	-
D	16,047	-	0,209	-
Total	-	-	97,93	90,95

A-D: correspondem aos picos dos ésteres não identificados pela análise cromatográfica.

A Figura 12 apresenta o cromatograma dos ésteres metílicos de babaçu utilizando o catalisador hidróxido de bário monohidratado. Observou-se que os picos que mais se destacaram dos ésteres foram o tetradecanoato (17,56 %), hexadecanoato (12,68 %), estereato + oleato (22,93 %) e o linoleato (8,97 %) que estão dentro dos limites fixados pela ANVISA (2006) em relação à composição dos ácidos graxos do óleo de babaçu transesterificados, porém o *dodecanoato* apresentou composição abaixo do limite fixado pela ANVISA (Tabela 2) com 27,44 %. O percentual baixo encontrado no ácido láurico do óleo vegetal de babaçu também foi observado em outros trabalhos da literatura (MENDES *et al.*, 1997, Oliveira *et al.*, D' AGOSTINI, 2002), esse suposto comportamento deve-se a alguma contaminação do meio, a sazonalidade do meio de cultura, pois a produção desse ácido graxo no óleo vegetal deve ter diminuído devido à época da colheita do fruto e também a interesterificação da posição Sn1 e Sn2 dos ácidos graxos saturados.

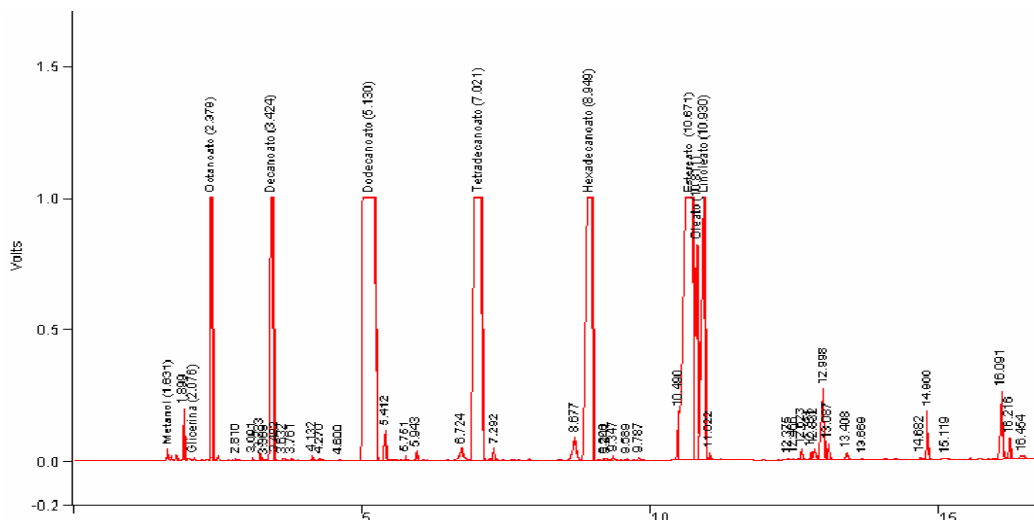


Figura 12: Cromatograma do biodiesel de babaçu utilizando $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

5.3.2 Análise do óleo e do biodiesel de babaçu metílico pela técnica de espectroscopia do infravermelho.

A Figura 13 e a Tabela 14 apresentam respectivamente, as bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho do óleo e biodiesel de babaçu metílico empregando o $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

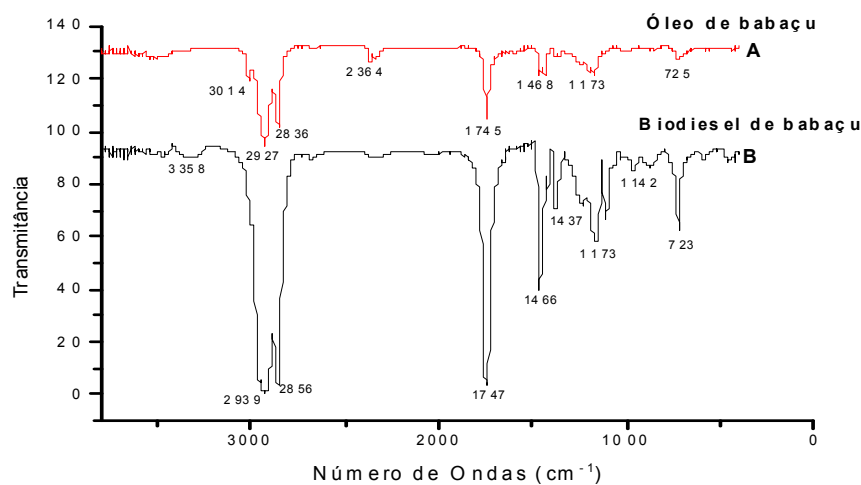


Figura 13: Espectros na região do infravermelho. Sendo (A) óleo de babaçu e (B) biodiesel de babaçu metílico

Tabela 14: Absorção dos espectros do IV dos ésteres metílicos e do óleo de babaçu

Número de ondas (cm ⁻¹)		Intensidade	Atribuição
Óleo de Babaçu	Biodiesel de Babaçu		
3358	3014	Fraca	O-H
2939	2927	Muito forte	CH ₂ , CH ₃
2856	2836	Muito forte	CH ₂ , CH ₃
1747	1745	Muito forte	C = O
1466	1468	Média	CH ₂
1437	1468	Média	CH ₂
1173	1173	Forte	C-O
1142	1030	Fraca	C-O
723	725	Muito Fraca	C-O

Na Figura 11 pode-se comparar o espectro do infravermelho do óleo de babaçu com o biodiesel ambos, apresentaram bandas semelhantes (SILVERSTAIN, 2000). As bandas de absorção que aparecem na região entre 3358 e 3014 cm⁻¹ referem-se à vibração do estiramento da ligação O-H. O alargamento dessas bandas deve-se ao fato do grupo hidroxila não estar totalmente livre e participando das ligações de hidrogênio intermoleculares. As absorções em torno da região entre 2939 e 2836 cm⁻¹ com intensidade forte referem-se às vibrações de estiramentos assimétricos do grupo CH₂ e simétricos do CH₃. Na região de absorção entre 1747 e 1745 cm⁻¹ aparecem às bandas com forte intensidade devido à deformação axial do grupo carbonila C=O. A banda de absorção com intensidade média compreendida na região entre 1466 e 1437 cm⁻¹ aparecem com uma deformação angular simétrica no plano do grupo metileno CH₂. A banda de absorção da ligação carbono–oxigênio, C-O, dos ésteres que aparece na amostra de óleo de babaçu na região de 1173 e 1142 cm⁻¹ e do biodiesel na região de absorção de 1173 e 1030 cm⁻¹ tem intensidade moderada devido às vibrações de estiramentos assimétricos acoplados à

ligação C-O dos ésteres de cadeia longa. A banda na região entre 723 e 725 cm^{-1} com fraca intensidade foi atribuída à deformação angular assimétrica no plano CH_2 onde todos os grupos metílenos se deformam nesta região.

5.4 Análises físico-químicas do catalisador selecionado hidróxido de bário mono e octahidratado para produção de biodiesel de babaçu metílico

As análises físico-químicas do hidróxido de bário hidratado baseou-se no pré-tratamento realizado nos catalisadores e foi observado durante os experimentos que eles apresentavam resultados diferentes na conversão do óleo para o biodiesel quando eram utilizados puros e ativados a determinadas temperaturas, então fez-se a caracterização desses hidróxidos para comparar a atividade catalítica dos mesmos no meio reacional. O hidróxido de bário mono e octahidratado foram analisados por DRX, IV, microscopia óptica, solubilidade do catalisador no óleo de babaçu e na mistura reacional e determinação do ponto de fusão para comparar a atividade catalítica destes compostos no meio reacional.

5.4.1 Análise do catalisador hidróxido de bário por difração de raios-X

Analisando os difratogramas de raios-X da amostra do hidróxido de bário octahidratado puro e ativado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e do hidróxido de bário octahidratado a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (VELOSO et al., 1994) observou-se e comparou-se a formação de outros compostos mostrados nas Figuras 14, 15 e 16, respectivamente.

Comparando os dois difratogramas da Figura 14 e 15 observou-se que os picos de difração do hidróxido de bário octahidratado puro são menos intensos em relação ao hidróxido de bário ativado a $120\text{ }^\circ\text{C}$. Quando o hidróxido de bário octahidratado foi ativado

a 120 °C houve a formação de um outro composto (hidróxido de bário monohidratado) (Figura 14) e os picos referentes a esse composto formado ($2\theta \cong 14^\circ; 19^\circ; 23^\circ; 27^\circ; 30^\circ; 31^\circ; 35^\circ; 37^\circ; 38,5^\circ$) correspondem ao hidróxido de bário monohidratado. Quando o hidróxido de bário puro foi ativado a 120 °C houve um aumento na intensidade dos picos de difração (Figura 15), o composto supostamente alterou sua composição química verificou-se uma diminuição das moléculas de água na sua constituição e melhorou sua conversão a ésteres na reação quando comparado ao octahidratado puro. Este composto formado tem em sua estrutura ligantes de hidróxidos que possuem curtas ligações com os átomos de bário aproximadamente 2,70 Å, o qual a coordenação das moléculas de água com os metais são envolvidos pela ligação de hidrogênio com grupos de OH⁻ e são situados na faixa 2,78 – 2,93 Å dos átomos de bário aumentando assim a sua atividade (LUTZ & BUCHMEIER,1986).

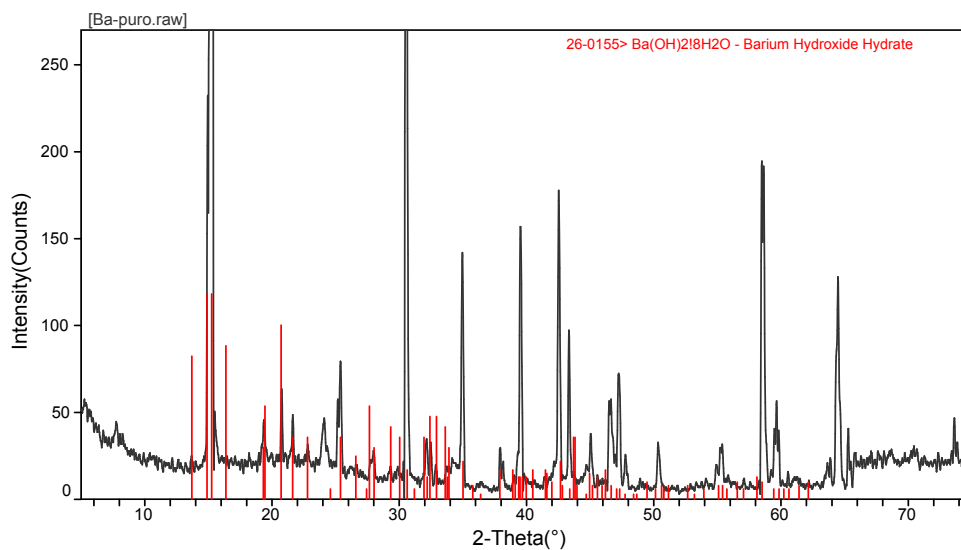


Figura 14: DRX da amostra de Ba(OH)₂·8H₂O puro

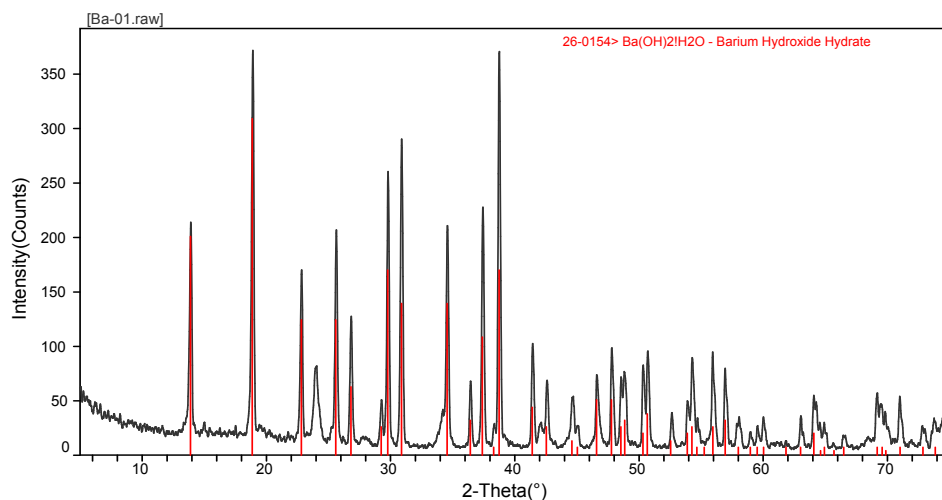


Figura 15: DRX da amostra de $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ativado 120°C

A Figura 16 mostra o DRX do $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ativado a 200°C e observaram-se diferentes picos de difração mais intensos que comprovam a formação de outros compostos. Os picos de difração referente aos compostos formados foram respectivamente, $2\theta \cong 15,5^\circ$; $24,5^\circ$ para o $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $2\theta \cong 27,8^\circ$; 29° ; 41° ; 51° ; 55° ; $59,5^\circ$; $91,9^\circ$; 67° para o BaO . LECLERCK *et al* (2001) ativou o hidróxido de bário a 200°C apresentando conversão de 81,0% e boa seletividade para biodiesel empregando o óleo de canola, porém, MAZZOCCHIA *et al* (2004) ativou o hidróxido de bário monohidratado a 200 e 300°C obtendo conversão de 20 %, então a ativação em temperaturas superiores a 100°C pode ou não influenciar a perda de atividade catalítica do tipo de hidróxido de bário empregado na reação de transesterificação.

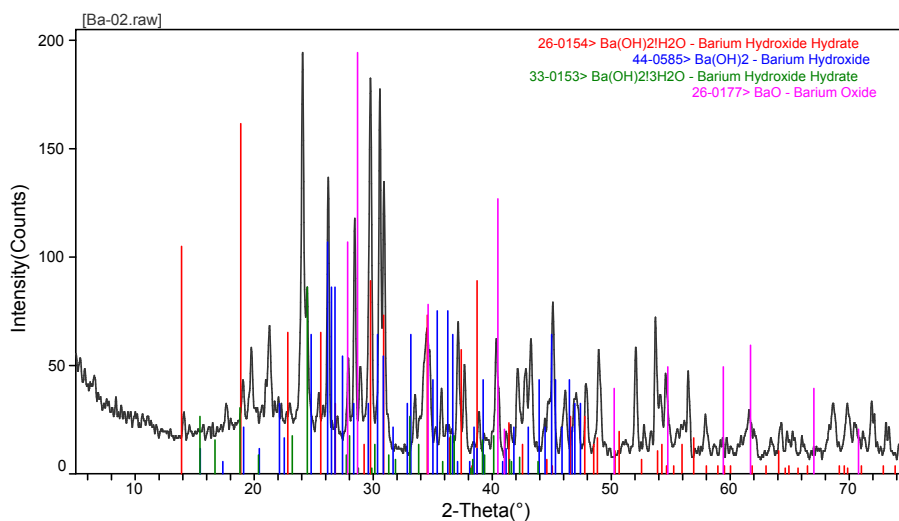


Figura 16: Difratoograma de raios-X da amostra de $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ativado $200\text{ }^\circ\text{C}$. Sendo para o $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, para o Ba(OH)_2 , para o $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, para o BaO

5.4.2 Análise do catalisador hidróxido de bário mono e octahidratado por microscopia óptica

A análise comparativa feita nos compostos por microscopia óptica determinou uma semelhança morfológica entre eles. Foram selecionadas amostras representativas do hidróxido de bário mono e octahidratado puro, ativado a temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ e $200\text{ }^\circ\text{C}$ sendo analisados por microscópio óptico como mostram as Figuras 17, 18 e 19, respectivamente.

De acordo com a Figura 17, foi observado no cristal do hidróxido de bário formatos e tamanhos diferentes: no composto A (hidróxido de bário monohidratado) cristais planos e retangulares de cor intensa, enquanto para o composto B (hidróxido de bário octahidratado) cristais em formas irregulares com um aspecto mais escuro. Segundo STARIKOVA *et al* (2006) estudou a cristalografia óptica das amostras de bário com

metanol apresentando vários tipos de cristais, estes cristais não puderam ser isolados na forma de cristais simples devido a sua estrutura ser complexa para o estudo em raio-X.

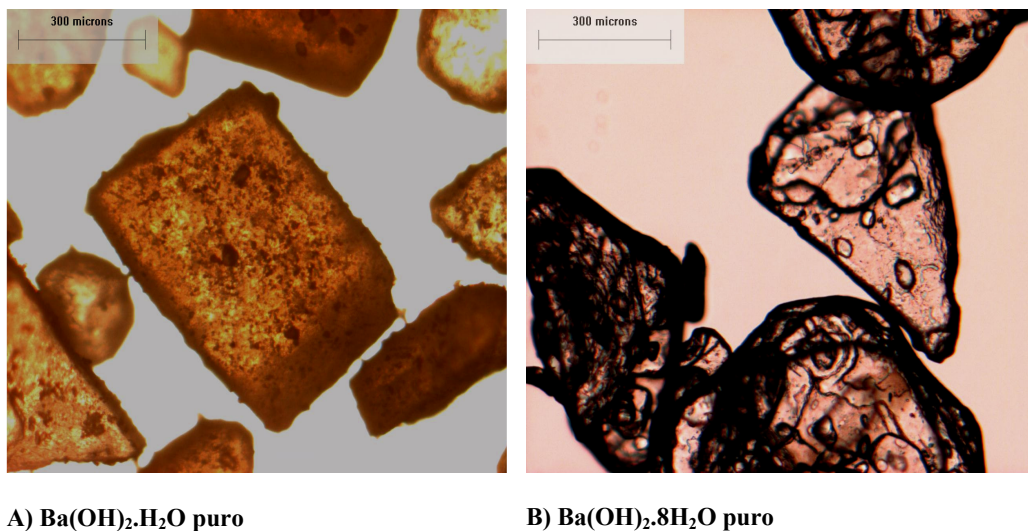


Figura 17: Imagens dos catalisadores de hidróxido de bário puro

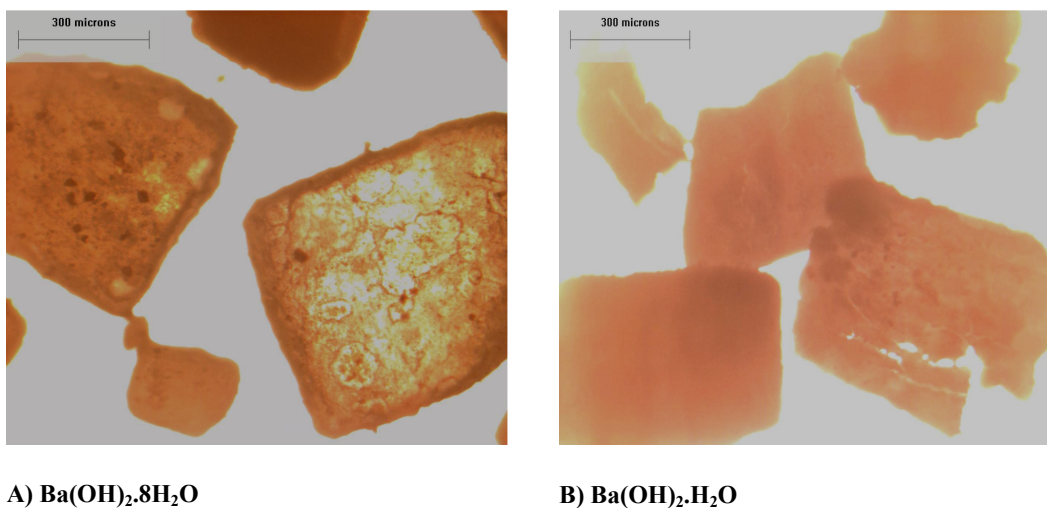


Figura 18: Imagens dos catalisadores hidróxido de bário ativado a 120 °C

Comparando a Figura 17 (A) do hidróxido de bário monohidratado puro com a Figura 18 (A) do hidróxido de bário octahidratado ativado a 120 °C pode-se observar a semelhança morfológica das estruturas confirmando assim os resultados obtidos pelo DRX (Figura 15). Quando o hidróxido de bário octahidratado foi ativado a 120 °C houve a

formação do composto monohidratado apresentando atividade catalítica superior ao octahidratado. O hidróxido de bário monohidratado formado possui cristalitos largos retangulares do tipo isoestrutural monoclinico (STARIKOVA *et al.*, 2006). O hidróxido de bário octahidratado puro apresentou atividade catalítica baixa devido ao elevado número de grupo hidroxílicos nos sítios básicos que as espécies O^{2-} , esses hidratos de bário com moléculas de água $n > 7$ têm valores de entalpia menores e suas ligações se tornam mais fracas, enquanto para os hidratos que possuem moléculas de água $n < 6$ o valor da entalpia aumenta e suas ligações com a molécula de água se tornam mais fortes aumentando a atividade do composto (KEBARLE *et al.*, 1998). Para o hidróxido de bário monohidratado ativado a 120 °C na Figura 18 (b) observou-se uma alteração no aspecto morfológico da estrutura cristalina depois da ativação possivelmente pela perda de moléculas de água na estrutura formando outro composto que denominou-se de δ -Ba(OH)₂. Segundo MAZZOCCHIA *et al* (2004) o hidróxido de bário monohidratado foi ativado a 200 e 300 °C denominando estes compostos de β e α -Ba(OH)₂, respectivamente, esses compostos não obtiveram boa conversão para ésteres.

Conforme a Figura 19 o hidróxido de bário octahidratado modificou sua morfologia em relação à temperatura de ativação de 200 °C. Comparando o composto da Figura 17 (B) com a Figura 19 as estruturas dos cristais antes da ativação apresentaram formas irregulares e após a temperatura de 200 °C observaram-se pequenas partículas aglomeradas entre si. Os resultados do DRX (Figura 16) confirmaram-se o aparecimento de outros compostos na ativação do hidróxido de bário a essa temperatura. Observou-se também que não houve perda significativa de moléculas de água devido a fortes interações intermoleculares que envolvem este composto com estas moléculas.

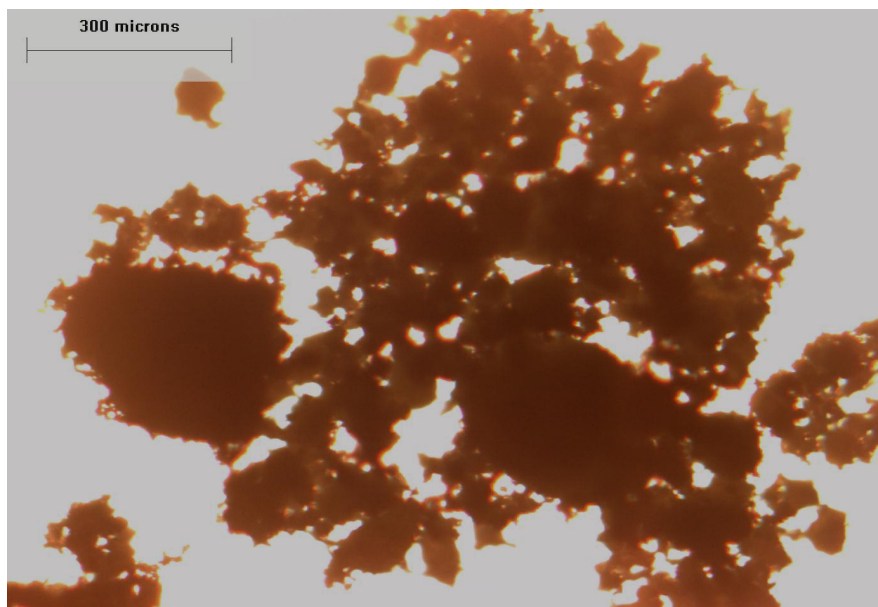


Figura 19: Imagens do catalisador Ba(OH)₂.8H₂O a 200 °C

5.4.3 Análise do hidróxido de bário mono e octahidratado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Figura 20 e a Tabela 15 mostram respectivamente, o espectro na região do infravermelho, as bandas de absorção do catalisador hidróxido de bário mono e octahidratado ativado a 120 °C e o hidróxido de bário octahidratado ativado a 200 °C.

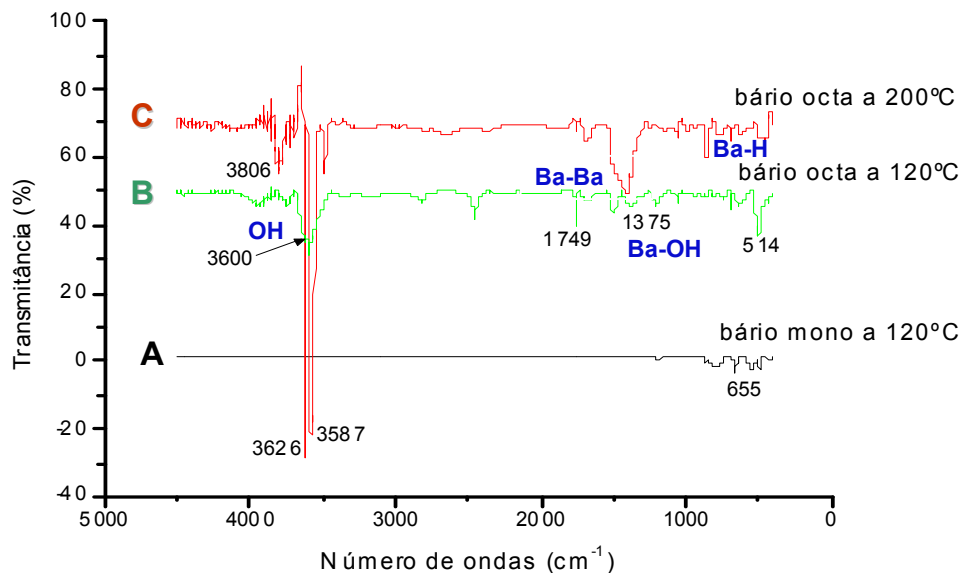


Figura 20: Espectro na região do Infravermelho do hidróxido de bário. Sendo (A) para o hidróxido de bário ativado a 120 °C, (B) para octahidratado ativado a 120 °C e o (C) para o octahidratado ativado a 200 °C

Tabela 15: Absorção dos espectros IV dos catalisadores hidróxido de bário mono e octahidratado

Numero de Ondas (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuição
3806	Forte	O-H
3600	Forte	O-H
3626	Forte	O-H
3587	Forte	O-H
1739	Muito forte	Ba-Ba
1375	Muito forte	Ba-O-H
655	Fraca	Ba-H
514	Forte	CO ₂

Os espectros dos infravermelhos do catalisador hidróxido de bário foram analisados com ativação de temperaturas a 120 e 200 °C como mostra a Figura 20. A

região compreendida entre 3806 a 3587 cm^{-1} tem vibrações fortes da ligação OH no composto de bário. A banda de absorção 1739 cm^{-1} é atribuída à ligação Ba-Ba de intensidade muito forte. O pico de absorção 1375 cm^{-1} é conferida a ligação Ba-O-H de intensidade muito forte onde os íons de bário estão dispostos em coordenação com moléculas de H_2O em um antiprisma quadrado no qual 2 ânions de OH^- estão ligados por uma ligação de hidrogênio (MANOHAR, 1964). A banda de absorção 655 cm^{-1} tem intensidade fraca sendo atribuído à ligação Ba-H (STARIKOVA *et al.*, 2006). As bandas de absorção na faixa entre 3806 a 3599 cm^{-1} têm vibrações fortes de estiramento da molécula da hidroxila em todos os compostos isto evidencia o envolvimento dos átomos de H e O, presentes na molécula de H_2O ligados fortemente a ligações de H (MANOHAR, 1964). A banda de absorção com intensidade forte em 514 cm^{-1} foi atribuído ao CO_2 . A readsorção do gás carbônico proveniente do ambiente atmosférico nos sítios básicos do composto de bário ou a não decomposição totalmente do carbonato na ativação a 120°C poderia explicar a presença desta substância na amostra. Assim os catalisadores manipulados em atmosfera que não seja inerte podem perder sua atividade catalítica por causa do processo de readsorção do CO_2 proveniente do ambiente atmosférico e por isso deve ser ativado antes de usá-lo na reação. Observou-se que o hidróxido de bário monohidratado após a ativação apresentou picos de absorção menos intensos que o octahidratado, supostamente pelo número menor de moléculas de água que possui em sua constituição, porém a atividade catalítica do hidróxido de bário monohidratado foi superior ao octahidratado na reação de transesterificação.

5.4.4 Determinação do ponto de fusão do catalisador hidróxido de bário

O Ponto de Fusão é uma propriedade física muito importante para os compostos químicos e está relacionado com as ligações entre as partículas. Quanto mais fortes forem às interações intermoleculares, maior o ponto de fusão desses compostos. O ponto de fusão das misturas se funde a uma faixa de temperatura e a partir desta propriedade estudaram-se o comportamento do catalisador hidróxido de bário mono e octahidratado no meio reacional.

Conforme a Tabela 16 determinou-se o ponto de fusão dos seguintes compostos: hidróxido de bário mono e octahidratado puro, quando este foi ativado a temperatura de 120 °C e 200 °C. Constatamos que para o Ba(OH)_2 mono e octahidratado puro o valor encontrado estão de acordo com as especificações das propriedades físicas do composto segundo LIDE (2005). Para o Ba(OH)_2 mono e octahidratado ativado a 120 °C e para o $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a 200 °C estes não se fundiram a temperatura de 78 °C, confirmando os resultados do DRX onde o composto de bário ativado apresentou mudanças em sua morfologia cristalina formando outro composto com atividade catalítica superior ao Ba(OH)_2 puro. PETROVA (1985) analisou o hidróxido de bário mono e octahidratado pelo método de análises térmicas (DTA, DSC, TG) verificou sua decomposição na fase de transição pela faixa de temperatura de 538 a 699 K e isto explica a não decomposição destes compostos pelo ponto de fusão quando ativados a 120 e 200 °C.

Tabela 16: Determinação do Ponto de fusão do catalisador hidróxido de bário

Substância	Ponto de Fusão experimental	Ponto de Fusão HANBOOK
Ba(OH)_2 mono e octahidratado	78 °C	78 °C
$\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ativado a 120 °C	> 300 °C	-
$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ativado a 200 °C	> 300 °C	-

5.4.5 Determinação da solubilidade do catalisador hidróxido de bário em metanol e na mistura reacional.

A solubilidade dos compostos é uma outra característica importante para os testes exploratórios na reação de transesterificação com catalisadores heterogêneos, pois estes catalisadores devem ser insolúveis tanto no álcool como na mistura reacional. O catalisador selecionado vem da família dos alcalinos terrosos que são bases moderadas e bem pouco solúveis em água ($40 - 72 \text{ g L}^{-1}$) (VOGEL, 1981). GRYGLEWIC (1999) realizou um estudo sobre a solubilidade de alguns catalisadores ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{O})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ anidro e outros) com álcoois (metanol e 2-etilhexanol) verificou que o $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{O})_2$ e o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ anidro foram solúveis com 1,53 e 1,172 % (m/V), respectivamente, na reação de alcoólise do di(2-etilhexil)adipato (éster). No entanto, para o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mono e octahidratado puro e ativado foi feito um estudo para comparar se este catalisador apresentava solubilidade em relação ao metanol ou na mistura reacional. Analisando os resultados obtidos com os catalisadores hidróxido de bário mono e octahidratado puro e ativado a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ estes não solubilizaram no meio alcoólico confirmando seu aspecto de catalisador heterogêneo. E com a mistura reacional foi utilizado o hidróxido de bário ativado a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ observou-se que o mesmo não se solubilizou quando elevou-se a temperatura acima do ponto de fusão do composto puro ($78 \text{ }^\circ\text{C}$) constatando que o composto empregado apresentou características diferentes depois da ativação confirmando a análise do ponto de fusão e do DRX. Segundo STARIKOVA *et al* (2006) essa interação do hidróxido de bário com metanol formam complexos que podem influenciar o equilíbrio da reação na formação dos produtos e verificou que a concentração total dos cristais de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ são quase insolúveis no metanol caracterizando-o como um composto heterogêneo em reações catalíticas.

5.5 Planejamento estatístico dos ensaios experimentais para o catalisador selecionado Ba(OH)2.H2O

Conforme a Tabela 17 mostrou-se os resultados obtidos no planejamento fatorial 2^4 da matriz experimental com 16 ensaios e um fatorial de 2^2 representando os pontos centrais do planejamento codificados por 0 (Tabela 7) para estimar o erro experimental.

Tabela 17: Conversões obtidas na transesterificação do óleo de babaçu

Ensaio	Cat. (g)	Tempo (h)	Temp. (°C)	MeOH (mL)	Rendimento Biodiesel (%)	Teor de Ésteres (%)
1	0,1	1	80	6	53,25	96,89
2	0,5	1	80	6	60,79	97,55
3	0,1	3	80	6	77,28	98,60
4	0,5	3	80	6	57,87	97,30
5	0,1	1	160	6	39,39	97,22
6	0,5	1	160	6	45,87	98,85
7	0,1	3	160	6	62,01	97,97
8	0,5	3	160	6	60,58	97,12
9	0,1	1	80	12	73,97	98,24
10	0,5	1	80	12	59,45	96,53
11	0,1	3	80	12	55,31	96,78
12	0,5	3	80	12	64,14	97,60
13	0,1	1	160	12	82,41	97,89
14	0,5	1	160	12	71,20	97,83
15	0,1	3	160	12	69,88	97,69
16	0,5	3	160	12	59,99	98,27
17	0,3	2	120	9	64,54	97,54
18	0,3	2	120	9	77,98	97,07
19	0,3	2	120	9	70,93	96,56
20	0,3	2	120	9	60,43	96,93
Média	-	-	-	-	63,36	97,52

A partir das características físico-químicas com o hidróxido de bário puro e ativado a 120 e 200 °C pôde-se observar o desempenho catalítico destes catalisadores na reação de transesterificação com o óleo de babaçu. O catalisador que obteve melhores resultados nos experimentos foi o hidróxido de bário monohidratado ativado a 120 °C. Então, as condições foram otimizadas com o planejamento fatorial e verificou-se que as

conversões com este catalisador foram acima de 96,5 % obtidas em diversas condições experimentais para os tempos de 60 e 180 min de reação e rendimento de biodiesel com média de 63,36 %. Segundo ARRIETA *et al* (2005) obteve conversão de 80 % entre 3 e 8 horas de reação com o óleo de palma e SUPPES *et al* (2004) obteve conversões de 92 % em 3 horas com o óleo de soja.

Os parâmetros do modelo de primeira ordem foram determinados pelo modelo estatístico linear obtido a partir da influência real de cada variável no processo. Os resultados do planejamento fatorial baseado no modelo linear foram usados para desenvolver as equações pela qual as variáveis (concentração do catalisador, tempo, temperatura e razão molar álcool: óleo) obtiveram mais influência na reação entre o grau de conversão e rendimento. A Equação 8 observou-se o efeito que mais influenciou no rendimento de biodiesel, o tempo e a razão molar, enquanto para a interação entre as variáveis tivemos a temperatura e a razão molar. A Equação 9 observou-se para o teor de ésteres que não apresentou efeitos muitos significativos, porém o que mais se destacou com pouca influência foi à temperatura.

$$Y_r = 63,36 - 2,01C_i + 1,30t_i - 0,67T_i + 4,6RM_i - 0,64C_i t_i + 0,09C_i T_i - 1,25C_i RM_i + 0,40t_i T_i - 6,01T_i M_i + 4,50T_i RM_i$$

Equação – 8

$$Y_e = 97,52 - 0,01C_i + 0,02t_i + 0,21T_i - 0,04RM_i - 0,80C_i t_i + 0,17C_i T_i - 0,03C_i RM_i - 0,11t_i T_i - 0,04T_i RM_i + 0,11T_i RM_i$$

Equação - 9

Sendo,

Y_r – Rendimento do Biodiesel;

Y_e – Teor de Ésteres;

C_i – Catalisador;

t_i - Tempo;

T_i – Temperatura;

RM_i – Razão Molar álcool: óleo (Teor de Metanol);

Os efeitos das principais variáveis como: concentração de catalisador, tempo, temperatura e razão molar álcool: óleo do sistema sobre o rendimento da reação. A Figura 21 mostra os efeitos das variáveis e os efeitos calculados decorrentes das interações existentes entre eles.

Para:

- (1) Cat – catalisador;
- (2) T – tempo;
- (3) Temp – temperatura;
- (4) RM – razão molar álcool: óleo;

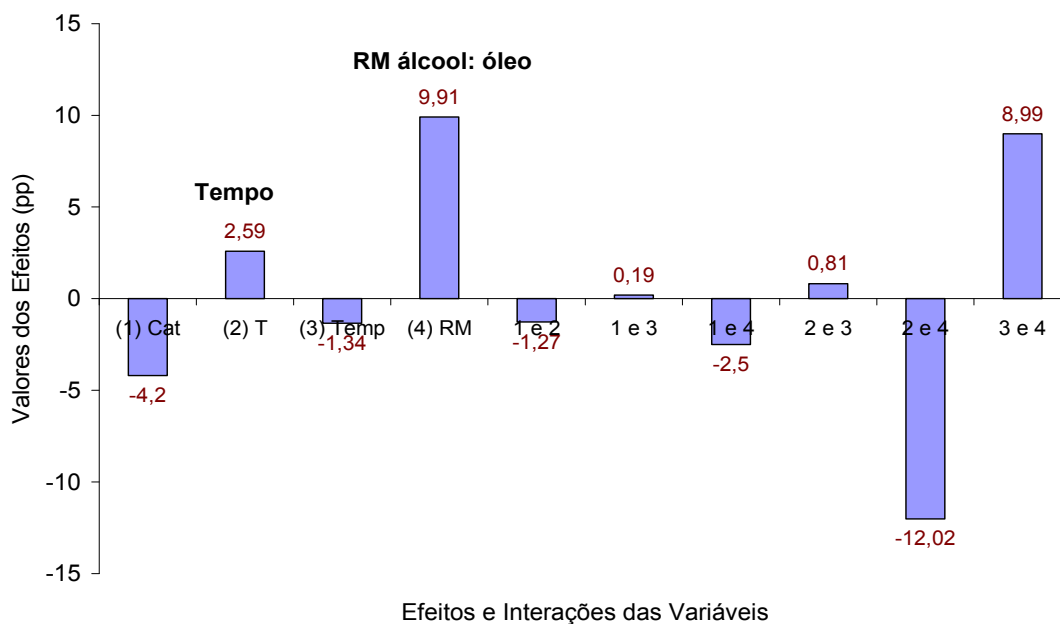


Figura 21: Efeitos e interações calculados em pontos percentuais para o rendimento do biodiesel do planejamento fatorial 2^4 do biodiesel de babaçu metílico

No planejamento conduzido pelo hidróxido de bário monohidratado conforme a Figura 21, os resultados demonstraram que as variáveis: tempo e razão molar álcool: óleo (teor de metanol) apresentou maior influência significativa no sistema reacional. A interação principal que mais influenciou o sistema da reação para o rendimento de biodiesel foram as variáveis: temperatura e razão molar que obteve um efeito de 8,99 pontos percentuais (pp) sendo assim bastante significativa. Quando utilizou temperatura baixa (80 °C) e razão molar alta (RM 12:1) obteve-se um rendimento médio de biodiesel de 64,90 %.

5.5.1 Efeito da variável tempo de reação

O tempo de reação apresentou efeito significativo para a transesterificação do óleo de babaçu. Houve um aumento de 2,59 pontos percentuais (pp), quando o tempo variou de 60 min para 180 min de reação. O rendimento obteve um acréscimo quando a concentração de ésteres metílicos elevou-se com o aumento do tempo de reação, isto foi causado pelo aumento da dispersão do metanol no óleo na mistura reacional (FREEDMAN, 1984). Quando se eleva a temperatura, a taxa de conversão a ésteres aumenta (FREEDMAN *et al.*, 1984). Conforme a Figura 22, o rendimento da reação aumentou em 9,34 % em relação ao tempo de reação menor (60 min) para o maior (180 min).

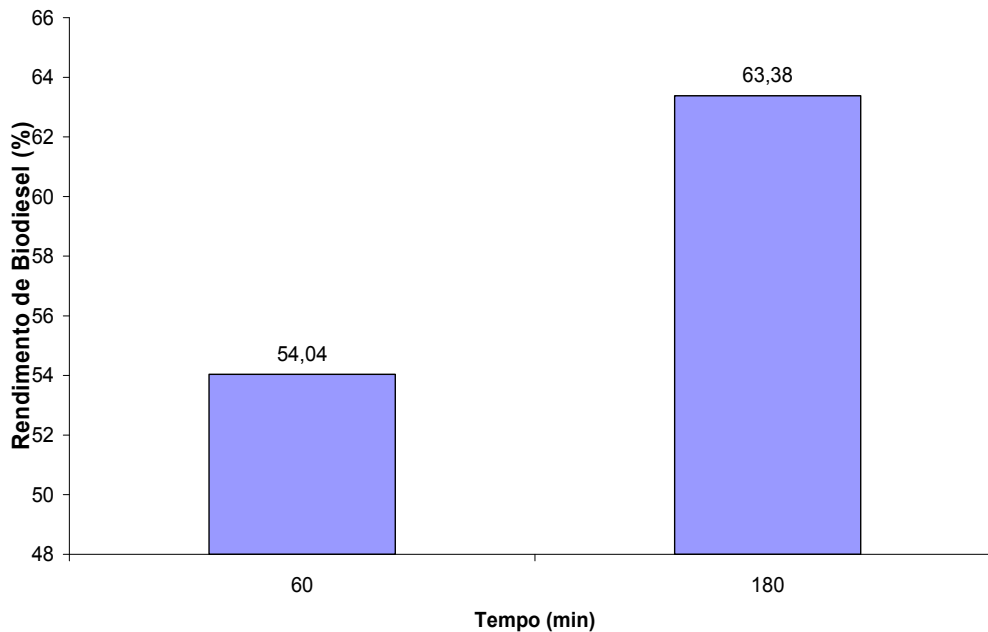


Figura 22: Efeito do tempo de reação para o rendimento do biodiesel de babaçu metílico

5.5.2 Efeito da variável razão molar álcool: óleo (teor de metanol)

Outra variável que apresentou efeito positivo foi à razão molar álcool: óleo mostrado na Figura 23. Verificou-se uma tendência ao aumento da resposta quando se empregou o hidróxido de bário a 0,2 %, sendo que este efeito foi mais pronunciado com o uso da RM 12:1 tendo um aumento de 9,91 pontos percentuais (pp) (Figura 21), em comparação com a RM 6:1. Quando se empregou razão molar mais alta aumentou o contato entre as moléculas de metanol e do óleo, conseqüentemente aumentou a concentração de ésteres metílicos obtendo um percentual de rendimento médio de 67,04 % com a RM 12:1, porém o rendimento de biodiesel diminui 9,95 % com a RM 6:1 à medida que a relação massa: reagente diminui o rendimento também diminui. Segundo o Princípio de Le Chatelier quando são adicionadas maiores quantidades de álcool este promovem um elevado equilíbrio para direita aumentando a conversão de ésteres metílicos (HAITAO, 2005), enquanto para ENCICAR (2001) além de aumentar a conversão dos ésteres, o

excesso de álcool interfere na separação da glicerina porque há um aumento na solubilidade.

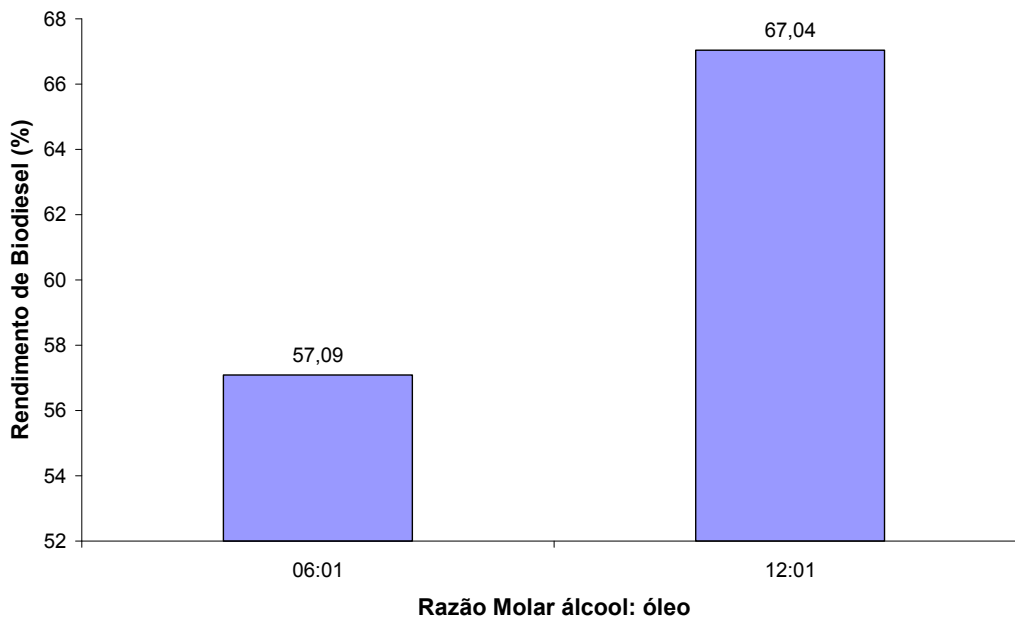


Figura 23: Efeito da razão molar álcool: óleo para o rendimento do biodiesel de babaçu metílico

5.5.3 Efeito da variável concentração de catalisador

Como pode ser observado (Figura 24) o efeito da concentração de catalisador aumenta o rendimento da reação com a diminuição da concentração de hidróxido de bário de 1,0 % para 0,2 % por peso do óleo e metanol. Por outro lado, o aumento da quantidade de catalisador diminui o rendimento da reação, isto se deve ao uso de uma quantidade excessiva de catalisador no meio reacional que forma uma suspensão sol-gel do tipo $M(OR)(OH)$, ou seja, $Ba(OMeOH)$, os compostos de bário formados na reação possuem composições e estrutura química não conhecidas (RANJIT, 2005) e essas formações desses compostos podem está influenciando o rendimento do biodiesel. Observou-se que quando diminuimos a quantidade de catalisador de 1,0 % para 0,2 % há um aumento de 4,20 % no

rendimento a ésteres metílicos, esse aumento não tão significativo pode está relacionado ao hidróxido de bário que forma uma suspensão na mistura reacional dificultando sua remoção e diminuindo o rendimento na etapa de purificação do biodiesel.

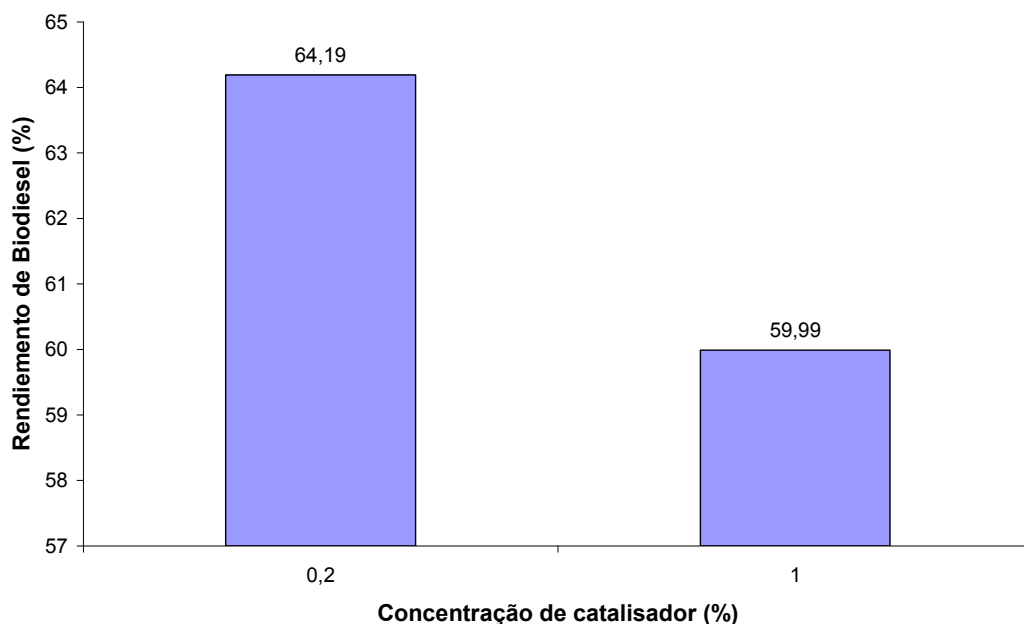


Figura 24: Efeito da concentração de catalisador para o rendimento do biodiesel de babaçu metílico

5.5.4 Efeito da variável temperatura

O aumento da temperatura apresentou pouca influência sobre a resposta obtida no sistema catalítico, porém a temperatura no nível menor houve um rendimento superior na reação, comprovando o fato do catalisador apresentar maior atividade em torno de 80 °C sugerindo que pode haver uma diminuição da atividade catalítica em temperaturas mais altas (OLIVEIRA, 2004). Outros estudos com este catalisador têm demonstrado que o aumento da temperatura tem efeito pouco significativo sobre o rendimento da reação (LECLERCK *et a.*, 2001; MAZZOCCHIA *et a.*, 2004; ARRIETA *et a.*, 2005. Segundo a Figura 25, o rendimento aumenta 8,09 % quando diminui a temperatura de 160 °C para 80 °C.

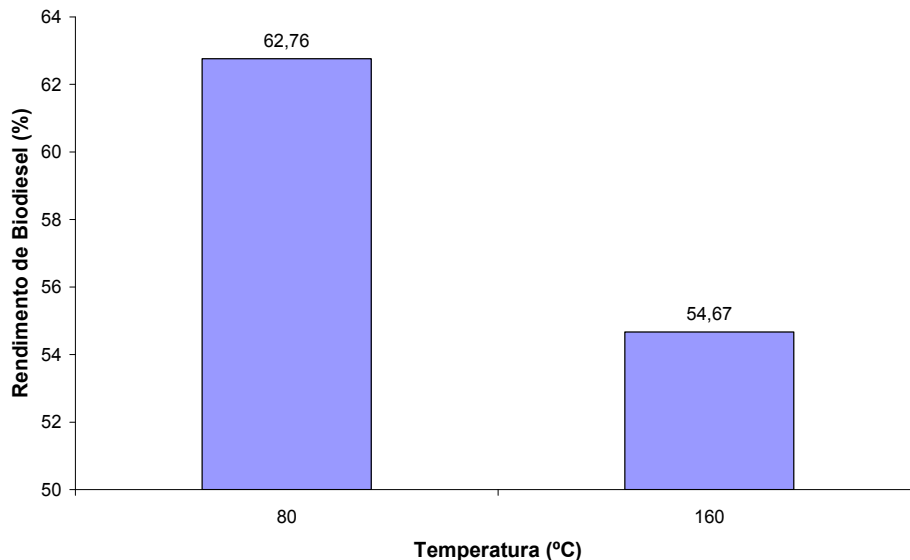


Figura 25: Efeito da temperatura para o rendimento do biodiesel de babaçu metílico

5.5.5 Efeito do Teor de ésteres

A Figura 26 apresenta os efeitos das variáveis que mais influenciaram na conversão de ésteres metílicos como: concentração de catalisador, tempo, temperatura e razão molar álcool: óleo e destes resultados determinou-se os efeitos existentes das interações entre eles.

Os efeitos e as interações das variáveis não apresentaram muita influência significativa no processo de conversão a ésteres metílicos, pois os valores dos efeitos positivos estão abaixo de 1,0 %, ou seja, a temperatura atingiu somente 0,42 pontos percentuais (pp), então, para todos os ensaios realizados no planejamento fatorial as variáveis apresentaram valores de ésteres acima de 96 %, por isso, a influência das variáveis não foi tão relevante em relação à resposta do teor de ésteres na reação de transesterificação do óleo de babaçu com metanol.

Sendo,

- (1) Cat – catalisador;
- (2) T – tempo;

(3) Temp – temperatura;

(4) RM – razão molar álcool: óleo;

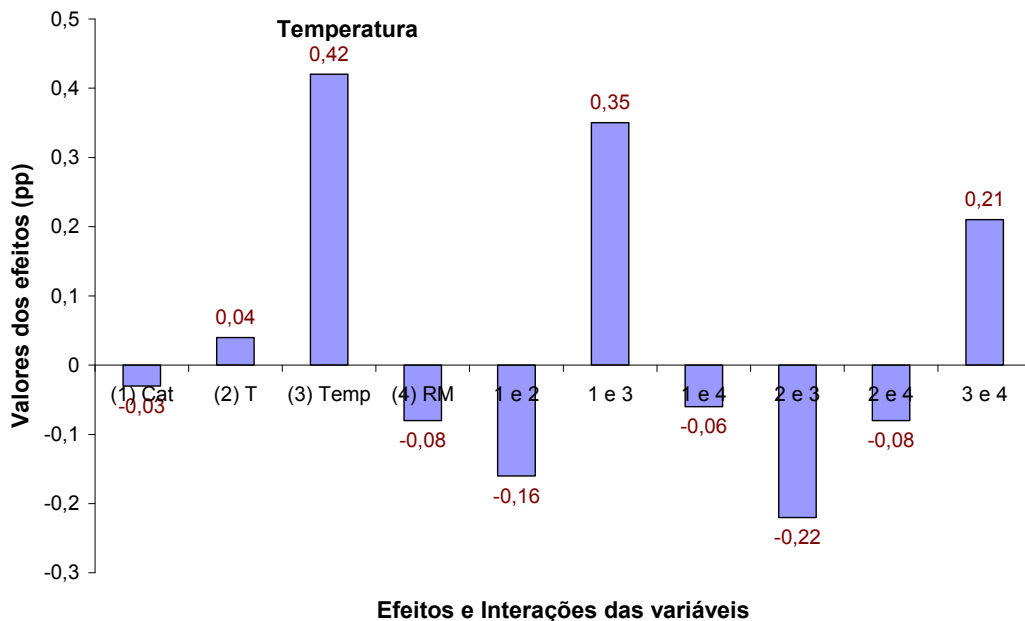


Figura 26: Efeitos e interações calculados em pontos percentuais (pp) para o teor de ésteres do planejamento fatorial 24 do biodiesel de babaçu metílico

5.5.5 Efeito da interação concentração de catalisador x metanol

Outro fator importante que devemos considerar na reação de transesterificação com o emprego de catalisadores heterogêneos é a interação do catalisador com o álcool (metanol), como mostra a Figura 27 a interação das moléculas de hidróxido de bário com o metanol $[Ba(OH)_2(MeOH)_2](MeOH)$, deve-se a disposição da estrutura que forma um antiprisma ao redor dos átomos de bário com diagonais compridas e iguais e que seus centros estão substituídos de tal modo que a base do antiprisma é formada por duas diagonais curtas e outra duas ligações compridas de Ba-OH.

As moléculas de metanol estão incorporadas entre as camadas dos átomos de bário que estão ligadas fortemente por ligações de hidrogênio. As quatro coordenações das moléculas de metanol têm funções diferentes na esfera de coordenação dos dois átomos de bário que estão simetricamente independentes formando um complexo com dois tridentados e dois bidentados $[\text{Ba}(\mu_3\text{-ROH})_2(\mu\text{-ROH})_2(\mu\text{-OH})_4]$. As interações entre as moléculas dos álcoois estão relacionadas com a posição das fortes ligações da O-H no espectro do infravermelho. Os picos de absorção (Figura 20) na faixa 3601 e 3599 cm^{-1} são mais intensos e estreitos e têm origem nas ligações de hidrogênio formado por moléculas de hidroxilas livres, enquanto que a banda absorvida em 3626 cm^{-1} corresponde a um pico largo atribuído a vibrações associadas aos fragmentos da OH ou da H_2O envolvidos na esfera de coordenação dos átomos de bário (STARIKOVA et al., 2006).

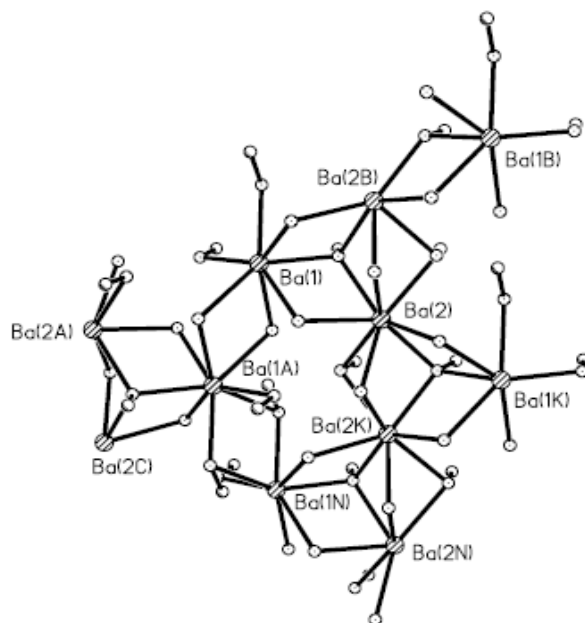


Figura 27: Fragmentos da estrutura do hidróxido de bário com metal-oxigênio nas camadas do $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{MeOH})_2](\text{MeOH})$

Logo, a concentração de ésteres metílicos aumenta com o decréscimo da concentração de catalisador e o aumento da razão molar 12:1. Isto é provavelmente devido

aos compostos de bário apresentar um caráter bem eletrostático nas ligações com o comprimento das mesmas favorecendo um grande efeito de empacotamento entre as moléculas.

6 CONCLUSÃO

Os catalisadores heterogêneos comerciais usados neste trabalho para obtenção de biodiesel metílico a partir do óleo de babaçu podem-se concluir que:

Os compostos La_2O_3 , Li_2CO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , CaCO_3 , argila cálcio marinho puro e sódico e a bentonita pura não foram ativos por apresentarem baixa atividade catalítica nas condições empregadas. Porém, os catalisadores CaO , MgO , argila bentonita sódica e o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mono e octahidratado foram ativos para a obtenção de biodiesel apresentando boa conversão acima de 90 %.

Para a produção de biodiesel o reator catalítico do tipo descontínuo empregado nas reações de transesterificação obteve bons resultados com conversão a ésteres metílicos acima de 96%.

Dentre os catalisadores que obtiveram melhor desempenho nas condições realizadas (temperatura 60°C, tempo de reação 3 horas e 1% do catalisador) destacou-se os catalisadores $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mono e octahidratado devido as características físico-químicas semelhantes entre si e pôde-se comparar a eficiência do catalisador interagindo no meio reacional.

O hidróxido de bário monohidratado obteve durante o processo de caracterização e transesterificação atividade superior ao octahidratado devido a sua elevada basicidade. As variáveis que mais influenciaram no planejamento fatorial para o rendimento do biodiesel empregando $\text{Ba}(\text{OH})_2$ monohidratado foram o tempo e a razão molar, enquanto para a interação entre as variáveis destacou-se a temperatura e a razão molar. As variáveis para a resposta do teor de ésteres não apresentou influência significativa para os valores encontrados na conversão do óleo de babaçu em biodiesel.

As condições reacionais encontradas para a produção de biodiesel metílico a partir do óleo de babaçu semi-refinado com o Ba(OH)_2 monohidratado, através do planejamento fatorial 2^4 foram: razão molar metanol:óleo 12:1, concentração do catalisador de 0,2 % (p/v) Ba(OH)_2 monohidratado ativado, por peso do óleo vegetal, à temperatura de 80°C, com um tempo de reação de 3 horas. Nessas condições o biodiesel metílico de babaçu apresentou média de 97,52 % de teor de ésteres e um rendimento de biodiesel puro igual a 63,36 %.

A viabilidade econômica do catalisador hidróxido de bário hidratado em comparação com o hidróxido de sódio utilizado na catálise homogênea para produção industrial não é viável devido ao seu custo elevado.

As análises físico-químicas do biodiesel metílico de babaçu apresentaram resultados dentro dos limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e pela norma européia "Projeto Norma Européia" (prEN) 1403 para o B100, indicadas na Resolução nº 42/2004.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Disponível em: <http://www.abnt.org.br/default.asp?resolucao=1024X768>. Acesso em: abril 2007.

ABREU, F. R., D. G., HAMÚ, E. H., EINLOFT, S., RUBIM, J. C., SUAREZ, P. A. Z. New Metal Catalysts for Sorbean Oil Transesterification. **JAOSC**, 80, 601-604, 2003.

ABIOVE – Disponível em: <http://www.abiove.com.br>. Acesso em: março de 2007.

ANP - Agência Nacional de Petróleo. Gás natural e Biocombustíveis. Resolução nº. 42, de 13 de setembro de 2004. Regulamento Técnico n.º04/ 2004. Brasília: Diário Oficial da União, n. 236. <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: mar 2007.

ALMEIDA NETO, J. A. de.; NASCIMENTO, J. C. do.; SAMPAIO, L. A. G.; CHIAPETTI, J.; GRANACHO, R. S.; SOUZA, C. N.; e ROCHA, V. A. Projeto Bio-Combustível: processamento de óleos e gorduras vegetais *in natura* e residuais em combustíveis tipo diesel. Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC, Bahia, 2000.

ANFAVEA - Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores. Disponível em: <http://www.anfavea.com.br/index.html>. Acesso em: 29 jan 2007.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Ministério da Saúde, 2003. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/>. Acesso em: 15 abril 2007.

ARRIETA, A. R. A.; GARRIDO, J. A. P.; CASTELLANOS, F. J. S. Transesterificación del aceite de palma com metanol por catálisis heterogênea. **Revista Ingeniería e Investigación** (58), Vol. 25, Nº 2, p. 71-77, Agosto de 2005.

ASSEMA – Associação em Áreas de Assentamento no Estado do Maranhão. Disponível em: http://www.assema.org.br/home2/oque_e_planta.html. Acesso em: fev 2007.

ATHAYDE FILHO, P. F. de.; SOUZA, A. G. de.; CONCEIÇÃO, M. M. da.; MELO, M. L. S. de.; BORA, B. P. S.; BARBOSA-FILHO, J. M.; LIRA, B. F.; WANDERLEY, P. A.; ANTUNES, R. de V. Estudos de Sementes Não-Convencionais Para Obtenção Biodiesel - Caracterização do Biodiesel de Melão (*Cucumis melo* L). In: **I Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel**. Resumos do I Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel, Brasília, 2006.

BRUNS, R.E ; BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I.S. “Planejamento e Otimização de Experimentos”, Campinas, Ed. Unicamp, 1995.

BENJUMEA, P. N.; JOHN, R.; AGUDELO, R. G.; CANO, J. Estudio Experimental de las Variables que afectan la Reacción de Transesterificación del Aceite Crudo de Palma para la Producción de Biodiesel. **Scientia et Technica**. UTP. ISSN 0122-1701 169, Año X, No 24, Mayo 2004.

Biodiesel de Gordura Animal. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias.htm>. Acesso em: 29 julho 2007.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, I. S. In: **Statistics for Experimenters: an Introduction to Design, Data Analysis and Model Building**; Bradley, R. A., Hunter, J. S., Kendall, D. G., and Watson, G. S., (Eds.); **Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics**, Wiley: New York, Cap. 10, 1978.

BOX, J. & WILSON, W. Central Composite Designs. **J. R. Stat. Soc. X111** (1), 1-35, 1951.

BUCHMEIER W. & LUTZ, H. D. Kristallstrukturen dês $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (o.-rh. Und mon.) und $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **Z. Anorg. Allg. Chem.** 538, 131-142, 1986.

CECCHI, Heloísa Márcia. **Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos**. Ed. Unicamp. Disponível em: <http://www.meucantinhodearte.com.br/sitebiomedico/proteinas.htm>. Acesso em: fev. 2007.

CHIARANDA, M.; ANDRADE JÚNIOR, A. M.; OLIVEIRA, G.T. A produção de Biodiesel no Brasil e aspectos do PNPB. **Universidade de São Paulo**, Piracicaba, São Paulo, 2005.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P.S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**, Ed. UNICAMP, 6^a ed., Campinas, 1995.

COSTA, V. E. U. & AMORIM, H. L. N. de. O emprego de lipases como agentes de resolução cinética de enantiômeros em síntese orgânica: aspectos gerais sobre a influência do solvente. **Quím. Nova** v.22 n.6 São Paulo nov/dez 1999.

COSTA NETO, Pedro R.; ROSSI, Luciano F. S.; AGONEL, Giuliano F. et al. Produção de biocombustíveis alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em fritura. **Quím. Nova**, vol 23, n° 4, p. 531-537, jul/ago 2000.

CORMA, A.; IBORA, S.; PRIMO, J. Catalysts for the Production of Fine Chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts. **J. Catal.**, 173, 315-321, 1998.

DANTAS, H. J. Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*) Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DARKNOCO, D. & CHERYAN, M., Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. **JAACS**, 77(12), 1263-1267, 2000.

D'AGOSTINI & GIOIELLI, L. A. Distribuição estereoespecífica de lipídios estruturados a partir de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, vol. 38, n. 3, jul./set., 2002.

EBIURA, T.; ECHIZEN, T.; ISHIKAWA, A.; MURAI, K.; BABA, T. Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. **Applied Catalysis A: general**, Volume 283, Issue 1-2, Pages 111-116, 1 April 2005.

ENCICAR, J.M.; GONZALEZ, J.F.; RODRIGUEZ, J.J.; and TEJEDOR, A. Biodiesel Fuels from Vegetable oil; Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol, **Energy & Fuels**, 2001.

FUNDAÇÃO DE APOIO A PESQUISA DO CORREDOR DE EXPORTAÇÃO NORTE – FAPCEN. Disponível em: www.fapcen.com.br. Acesso em: 15 jul 2007.

FERREIRA, A. T. O papel do setor sucroalcooleiro na economia brasileira. **Workshop Agroindústria Canavieira e o Novo Ambiente Institucional**, 24.08.1998.

FOLETTTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. Preparação de bentonitas ácidas para uso no descoramento do óleo de soja, **Anais de resumos do III Encontro Brasileiro Sobre Adsorção**, Jaboaão dos Guararapes-PE, p. 32, 2000.

FREEDMAN, B.; MOUNTS, T. L.; PRYDE, E. H. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils., **J. Am. Oil Chem.** 61, 1638-1643, 1984.

FREEDMAN, B.;KWOJEK, W. F.; PRYDE, E. H. Quantitation in The Analysis of Transesterified Soybean Oil by Capillary Gas Chromatography, **J. Am. Oil Chem.** 6, 1370-1375, 1986.

GARCIA, R.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Appl. Catal. A: Gen.**, 127, 65-176, 1995.

GAZETA MERCANTIL. O Biodiesel na Argentina tem estímulo através do Decreto 1.396. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/Noticias>. Acesso em: 09 maio 2007.

GOH, E. M. & TIMMS, R. E., Determination of monoglycerides and diglycerides in palm oil, olein and stearin. **JAACS**, 62(4), 730-734, 1985.

GRYGLEWIC, S. Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysis for ester oils synthesis, **Applied Catalysts A: General**, 192, 23-28, 2000.

HAITAO, L. & XIE, W. Transesterification of soybean oil to biodiesel with Zn/I2 catalyst, **Catalysis Letters** Vol. 107, 1–2, February 2006.

HINO, M.; KOBAYASHI, S.; and ARATA, K., **J. Am. Chem. Soc.**, 101, 6439, 1979; HINO, M. & ARATA, K., **J. Chem. Soc., Chem. Comun.**, 851, 1980.

HOLANDA, A. Biodiesel e inclusão social. Brasília: Câmara dos deputados, **Coordenação de Publicações**, 2004.

HUANG, X. & XIE, W. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. **Catalysis Letters** Vol. 107, Nos. 1–2, February 2006.

INTERNATION UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. 7^a ed. Boston, method 2507, **IUPAC**, 1987.

JOHNSON, R. W. & FRITZ, E. Fatty Acids in Industry, **Marcel Dekker**, Inc., New York, pp. 139-150, 1989.

KATEMAN, G. & BUYDENS, L. "Quality Control in Analytical Chemistry", **A Serie of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications**, John Wiley & Sons, New York, Vol. 60, 1993.

KEBARLE, Q.; PESCHKE, M.; BLADES, T. Hydration Energies and Entropies for Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} , from Gas-Phase Ion-Water Molecule Equilibria Determinations. **J. Phys. Chem. A.**, 102, 9978-9985, 1998.

KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, K. Y.; Transesterification of vegetable oils to biodiesel using heterogeneous base catalysts. **Catal. Today**, 93-95, 315-320, 2004.

LECHERQK, E.; FINIELS, A.; MOREAU, C. Transesterification of Rapeseed Oil in the Presence of Basic Zeolites and Related Solid Catalysts. **JAOCs**, 78(11), 1167-1169, 2001.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. Edgard Blucher Ltda. 5^a ed. São Paulo, 1999.

LIDE, R. D. **HANDBOOK Physical Chemistry**, National Institute of Standards & Technology, 57 th Edition, USA, 2005.

LIMA, P. C. R. Biodiesel: Um novo combustível para o Brasil, Brasília (DF): **Consultoria Legislativa**, Fev. 2005.

LIMA NETO, A.F.; SANTOS, L.S.S.; MOURA, E.M.; MOURA, C.V.R. Biodiesel de Mamona Obtido Por Via Etilica. In: **I Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel**. Resumos do I Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel, Brasília, 2006.

MA. F. HANNA, M. A. Biodiesel production a review. **Biosource Technol.**, 70, 1-15, 1999.

MANOHAR, H. & RAMASESHAN, S. The crystal structure of barium hydroxide octahidrate $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. **Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie**. ISSN: 0044-2968, 119(5/6), 357-74, 1964.

MAZZOCCHIA, C.; MODICA, G.; NANNICINI, R. Fatty Acid Methyl Esters Synthesis From Triglycerides Over Heterogeneous Catalysts In Presence Of Microwaves, **Comptes Rendus Chimie**, 7 (6-7), pp. 601-605, 2004.

MAZZOCCHIA, C.; MODICA, G.; MARTINI, F.; NANNICINI, R.; VENEGONI, D. Biodiesel and Fame From Triglycerides over Acid and Basic Catalysts Assisted by Microwave, **Politecnico di Milano**, 2004.

Ministério da Ciência e Tecnologia, PROGRAMA BRASILEIRO DE BIOCOMBUSTÍVEIS, REDE BRASILEIRA DE BIODIESEL, 2002.

MDCI - MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. BNDES, programas regionais. Disponível em: <http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/sti/proAcao/proTecnologica/plaAcao.pdf> referência do fomento e sedimentação. Acesso em: maio 2007.

MEIRELLES, F de S. “O Biodiesel no Brasil e os seus Impactos sobre seus Impactos – Agricultura”, **Federação da Agricultura do Estado de São Paulo**, 2004.

MENCONI, D. Movido a óleo de cozinha. **Revista Isto É** (editoriais: Ciência e Tecnologia). São Paulo, nº 1622, 27 out. 2000.

MERCADO DE BIODIESEL. Disponível em: <http://www.brasilecodiesel.com.br/sobreobiodiesel>. Acesso em: jun 2007.

MENDES, R. de A. Diagnóstico, Análise de Governança e proposição de Gestão para a Cadeia Produtiva do Biodiesel da Mamona (cp/bdma): o caso do ceará. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

MENDES, H. C.; SOUSA, E. M. de e MOITA NETO, J. M. Óleo de Babaçu: Estudo Refratométrico e Avaliação Multivariada do Perfil Cromatográfico. UFPI, 1997.

MKABARA, I. K.; RADU, D. R.; LIN, V. S. Y.; SHANKS, B. H. Organosulfonics acid funcyonalized mesopouros silicas for the esterification of fatty acid. **J. Catal.**, 219, 2003.

MONTGOMERY, D.C., “**Design and Analysis of Experiments**”, John Wiley & Sons, New York, 1991.

MORETTO, E. & FETT, R.. **Óleos e Gorduras Vegetais (Processamento e Análises)**, Editora da UFSC; Florianópolis; 2ª edição, 179p. 1989.

MORGAN, E.; BURTON, K.W.; CHURCH, P.A. Church, **Chemom. Intell. Lab. Syst.** **5**, 283, 1989.

MOTERRA, C.; CERRATO, G.; EMANUEL, C.; and BOLIS, V. On the Surface Acidity of Some Sulfate-Doped ZrO₂ Catalysts, **Journal of ctalysis**, 142, 349-367, 1993.

NOGUEIRA, L.A.H.; PIKMAN, **Biodiesel: Novas Perspectivas de Sustentabilidade**. Conjuntura & Informação, Brasília, n. 19, p. 2-4, ago./out. 2002.

NOUREDDINI, H. System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point bellow thirty-two (32) degrees Fahrenheit. **USTPO Patente Full**. p. 4-14, 2001.

NYE, M. J.; WILLIAMSON T.W.; DESHPANES, E.; SCHRADER J. H.; SNIVELY, W. H.; YURKEWICH T. P.; FRENCH C. L. **Journal of the American Oil Chemists Society** 60 (8), 1598, 1983.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J.V.; FACCIO, C. et al. Evaluation of the influence of process variables on enzymatic alcoholysis of castor oil. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, ISSN 0101-2061, vol.24, no.2, p.178-182. Apr./June 2004.

OLIVEIRA, A. L. de A.; GIOIELLI, L. A. e OLIVEIRA, M. N. Hidrólise parcial enzimática da gordura de babaçu. V. 19, ISSUE 2, **Jornal Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 1999.

PARENTE, E.J. de S.; SANTOS JUNIOR, J.N.; PEREIRA, J.A.B.; PARENTE JUNIOR, E.J.de S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 68p. 2003.

PARENTE, E.J. **Processo de Produção de Combustíveis a partir de frutos ou sementes oleaginosas – Biodiesel**, 1980.

PAVIA, D. L.; LAMPSON, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy – A Guide for Students of Organic Chemistry**, 2^ª ed., Saunders College Publishing: USA, 1996.

PETROVA, M. M.; NIKOLOVA, D. Thermal and Calorimetric Investigations on Crystalline Hydrates of Barium Hydroxide and Their Deuterated Analogues. **Journal of Thermal Analysis**. Vol. 31, 87-93, 1986.

PIANOVSKI JÚNIOR, G. Motor Diesel – Utilização de Misturas de Óleo Diesel e Ésteres Etilícos de Soja com combustíveis alternativos: Análise do Desenvolvimento e do processo de combustão no motor diesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2002.

PLANCK, C. & LORBEER, E. Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography, **J. Chromotogr. A.**, 697, 461-468, 1995.

RAMOS, Luiz Pereira ; DOMINGOS, Anderson Kurunczi ; KUCEK, Karla Thomas ; WILHELM, Helena Maria . Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biociência** Ciência e Desenvolvimento, Brasília, DF, v. 31, p. 28-37, 2003.

RANJIT, K. T. & KLABUNDE, K. J. **Chem. Mater.** 17, 65, 2005.

RIVAL, G. Thermotechnical Committee (CTI), **STANDARDISATION OF VEGETABLE OILS**, Marche Polytechnic University, Italian, 1990.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, Adilson R. A indústria petroquímica no próximo século: como substitui o petróleo como matéria-prima?. **Quím. Nova**. mar./abr. Vol. 24, nº 2, p. 247-251, 2001.

SERIO, M. Di.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; and SANTACESARIA, E., Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.** , 45, 3009-3014, 2006.

SILVA, Fernando Carvalho & LACERDA, Fabielly Barbosa. Estudo e otimização do processo de Biodiesel etílico, obtido pela transesterificação do óleo vegetal de Babaçu (*Orbignya Martiana*). Monografia graduação. Universidade Federal do Maranhão. São Luís. 2004.

SILVA NETO, A. V. da.; SARTORATTO, P. P. C.; VIALI, W. R. Preparação de óxido de níquel suportado em sílica mesoporosa. In: **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Resumos da 29ª Reunião Anual da SBQ, Águas de Lindóia, 2006.

SILVERSTAIN, R. M. & WEBSTER, F. X.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, LTC, Rio de Janeiro, 6ª ed., 2000.

SMITH, D. W. **J. Chem. Educ.**, 64, 480, 1987.

SINDICATO DAS INTERMUNICIPAL DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS E DE PRODUTOS QUÍMICOS E FARMACÊUTICOS NO ESTADO DO MARANHÃO. **SINDOLEO**, 2004.

SINDICOM – Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes. Disponível em: http://www.sindicom.com.br/pub_sind/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?tpl=home. Acesso em: abril 2007.

SOUSA, M. C & SILVA, F. C. Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico de Algodão utilizando Planejamento Fatorial e Metodologia de Superfície de Resposta. Monografia Graduação. Universidade Federal do Maranhão. São Luís. 2007.

STARIKOVA, Z. A.; KESSLER, V. G.; TUROVA, N. Ya.; DANTSKER, A. P. B.; MITIAEV, A. S. Interaction of barium oxide and hydroxide with methanol: X-ray single study of Ba(OH)₂ methanol solvates. **Polyhedron**, 25, 2401 – 2406, 2006.

SUPPES, G. J.; BOCKWINKEL, K.; LUCAS, S.; BOTS, J. B.; MASON, M. H.; HEPPERT, J. A. Calcium Carbonate Catalyzed of Fat and Oils. **JAOSC**, 78, 139-145, 2001.

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSCKOCIL, E. J.; MANKADY, P. J.; GOFF, M. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Appl. Catal. A.: Gen.**, 257, 213-223, 2004.

TAVARES, M. L. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Cinética do Biodiesel de girassol e das Misturas B5, B10, B20, B25 e B50. In: **I Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel**, Resumos do I Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel, Brasília, 2006.

UFOP – Union zur Forderung von Del-und Proteinpflanzen e.V. Information on the Topic of renewable energy. Disponível em: <http://www.ufop.de>. Acesso em: abril de 2007.

VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R. “Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, vol. 9, nº 1, 199-210, 1998.

VELOSO, C. O.; MONTEIRO, J. L. F.; and SOUSA AGUIAR, E. F. Aldol Condensation of Acetone over Alkali Cation Exchanged Zeolites, **Stud. Surf. Sci. Catal.** 84, 1913-1920, 1994.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. **Ind. Crops Prod.** 8, 29–35, 1998.

VOGEL, A., **Química Analítica Qualitativa**, Ed. Mestre Jou, São Paulo, 5ª ed., pp 81-84, 1981.

XAVIER, G. S.; LÔBO, I. P.; ALMEIDA NETO, J. A. de.; PERENTE JÚNIOR, E. de S.; CRUZ, R. S. da. Avaliação preliminar de estratégias para purificação de biodiesel de óleo de mamona. In: **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Resumos da 29ª Reunião Anual da SBQ, Águas de Lindóia, 2006.

XAVIER, R. P. & SCHRANK, A. Estruturas Cristalinas II. GE-401-**MINERALOGIA-CIÊNCIAS DA TERRA**. Ed. UNICAMP, 2006.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, **Applied Catalysis: A. Geral**, 300, 67-74, 2006.

XIE, W.; & HUANG, Xiaoming, Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. **Catalysis Letters** Vol. 107, Nos. 1–2, February 2006.

WANG, H.; WANG, M.; LIU, S.; ZHAO, N.; WEI, W.; SUN, Y. Influence of preparation methods on the structure and performance of CaO–ZrO₂ catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 258, 308–312, 2006.

WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARCK, N. N.; GAUTAM, M. **Eviron. Sci. Technol.** 34, 933-939, 2006.

WATKINS, R. S.; LEE, A. F.; WILSON, K. Li-CaO catalyzed tri-glyceride transesterification for Biodiesel applications. **Green Chem.**, 6(7), 335-340, 2004.

ZYBERSZTAJN, D. **Reorganização do Agronegócio do Babaçu no Estado do Maranhão**. Instituto de Administração, São Paulo, Julho 2000.