



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA-CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental

MARIA DE FÁTIMA DE ALMEIDA HOLANDA

**TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU COM ÁLCOOL ISOAMÍLICO NA
PRESENÇA DE MAGNÉSIO/ALUMINA**

São Luís -MA

2021

Holanda, Maria de Fátima de Almeida.

Transesterificação do óleo de babaçu com álcool isoamílico na presença de magnésio/alumina. Maria de Fátima de Almeida Holanda. – 2021.

77f.

Orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel.

Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Química/ CCET, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

1.Catálise; 2. Alumina; 3. Magnésio; 4. Óleo babaçu; 5. Álcool isoamílico.

I Adeilton Pereira Maciel. II Título.

MARIA DE FÁTIMA DE ALMEIDA HOLANDA

TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU COM ÁLCOOL ISOAMÍLICO NA
PRESENÇA DE MAGNÉSIO/ALUMINA

Dissertação submetida ao Programa de Pós
Graduação em Química (PPGQUIM) da
Universidade Federal do Maranhão, como
requisito obrigatório para a obtenção do título
de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel.

São Luís -MA

2021

MARIA DE FÁTIMA DE ALMEIDA HOLANDA

TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU COM ÁLCOOL ISOAMÍLICO NA
PRESENÇA DE MAGNÉSIO/ALUMINA

Aprovada em: 30/07/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel (Orientador-UFMA)
Universidade Federal do Maranhão-UFMA

Prof^a. Dr^a. Rita de Cássia Silva Luz (UFMA)
Universidade Federal do Maranhão-UFMA

Prof. Dr. José Hilton Gomes Range (IFMA)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão-IFMA

Dedico esse trabalho aos meus pais pelo amor e grande incentivo e ao meu esposo pela paciência, amor e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, sabedoria, entendimento e por me proporcionar essa grande conquista.

Agradeço aos meus pais Martim Holanda e Divina Almeida, pela educação que me foi dada, pelo amor incondicional e por ter me apoiado em todos os momentos de minha vida.

Ao meu esposo Hawbertt por todo amor, paciência e compreensão.

Aos meus irmãos, Mery Jouse pela torcida, apoio e amizade, Welington, Eudes e Emanuel por também terem me apoiado.

Aos meus avós (*in memorian*) sempre presentes em meu coração.

Ao Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel pela orientação, ensinamentos prestados, colaboração e contribuição para o desenvolvimento desse trabalho e de modo que pudesse adaptar-me ao contexto da pesquisa.

Agradecer a Profa. Dra. Cáritas Mendonça, pelo incentivo, apoio, e paciência ao longo desses anos e também por estar sempre disposta a me ajudar em todos os momentos no desenvolvimento deste trabalho e na resolução de problemas no laboratório.

Ao mestrando Wellington pela amizade, apoio e por toda ajuda nos experimentos.

Ao acadêmico Luciano por toda paciência e ensinamentos sobre planejamento experimental.

Ao corpo docente e coordenação do Programa de Pós - Graduação de Química (PPGQUIM) por todo conhecimento repassado, informações e serviços prestados.

A todos que fazem parte do grupo NCCA e aos amigos Frans, Karen, Tony, Olga, Fabiana e Ricardo pela boa convivência, ensinamentos e motivação.

À banca, Dra. Rita de Cássia e Dr. José Hilton por terem aceitado participar.

Minhas amigas Jozenilma, Nelmara e Jordania por todo apoio e amizade e as minhas diretoras D. Paizinha e Zezé por todo apoio e compreensão.

De todas as pessoas que ajudaram a tornar este trabalho possível, eu gostaria de expressar a minha especial gratidão.

“A tecnologia ensinou uma lição a humanidade: nada é impossível”

Lewis Mumford

RESUMO

A reação de transesterificação tem sido amplamente divulgada graças a sua aplicação para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e/ou gorduras animais. O presente trabalho descreve a avaliação do uso do álcool isoamílico na reação de transesterificação do óleo babaçu, utilizando catalisador heterogêneo ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$). A caracterização do catalisador alumina/magnésio foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, em um Espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), MEV-EDS e DRX. As reações de transesterificação foram realizadas num reator de 300 ml em aço inox, com controle de aquecimento e agitação. A mistura reacional (óleo, álcool isoamílico e catalisador) foi mantida sob agitação constante. Foi realizado planejamento experimental fatorial das reações e as amostras foram analisadas em um Cromatógrafo a Gás (CG-2010) acoplado ao Espectrômetro de Massas (CG-EM QP2010 Plus). Os gráficos de curva de contorno e superfície de resposta mostram as condições ótimas reais do processo de conversão de ésteres isoamílicos. Os resultados obtidos por cromatografia gasosa, mostraram a composição química predominantemente dos ésteres de ácidos graxos láurico e os resultados confirmam que é possível o uso do álcool isoamílico na conversão de ésteres isoamílicos.

Palavras-Chave: Catálise; alumina; magnésio; óleo babaçu; álcool isoamílico.

ABSTRACT

The transesterification reaction has been widely publicized thanks to its application for the production of biodiesel from vegetable oils and/or animal fats. The present work describes the evaluation of the use of isoamyl alcohol in the transesterification reaction of babassu oil, using a heterogeneous catalyst ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$). The characterization of the alumina/magnesium catalyst was performed by absorption spectroscopy in the infrared region, in a Fourier transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), MEV-EDS e DRX. The transesterification reactions were carried out in a 300 ml stainless steel reactor, with heating and agitation control. The reaction mixture (oil, isoamyl alcohol and catalyst) was kept under constant stirring. A factorial experimental design of the reactions was carried out and the samples were analyzed in a Gas Chromatograph (CG-2010) coupled to the Mass Spectrometer (CG-EM QP2010 Plus). The contour curve and response surface graphs show the actual optimal conditions of the isoamyl ester conversion process. The results obtained by gas chromatography showed the chemical composition predominantly of lauric fatty acid esters and the results confirm that it is possible to use isoamyl alcohol in the conversion of isoamyl esters.

Keywords: Catalysis; alumina; magnesium, babassu oil; isoamyl alcohol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Equação geral para reação de transesterificação	18
Figura 2. Estrutura química do álcool isoamílico.....	21
Figura 3. Fluxograma de obtenção do precursor polimérico de Magnésio.....	22
Figura 4. Fluxograma do processo de obtenção do catalisador Alumina/Magnésio.....	22
Figura 5. Cella unitária do MgO: as esferas cinzas representam átomos de oxigênio e as pretas, átomos de magnésio(a). Estrutura do plano (100) no MgO: a cor branca representa a primeira camada de átomos de oxigênio; o cinza representa a camada subjacente de átomos de oxigênio e as esferas pretas, os átomos de magnésio (b)	24
Figura 6. Estrutura da superfície de óxidos metálicos.....	25
Figura 7. Mecanismo geral para reação de transesterificação com um catalisador básico heterogêneo...	27
Figura 8. Estrutura química do álcool isoamílico.....	28
Figura 9. (A) Palmeira coco babaçu (<i>Atallea sp.</i>) (B) Cacho do coco babaçu (C) Fruto e amêndoas do babaçu (D) Óleo extraído das amêndoas.....	31
Figura 10. Corte longitudinal do coco babaçu. Componentes: epicarpo(a), mesocarpo (b), endocarpo (c) e amêndoa (d).....	32
Figura 11. Óleo da amêndoa do óleo de babaçu rico em ácido láurico	33
Figura 12. Fluxograma de obtenção do precursor polimérico de Magnésio	38
Figura 13. Fluxograma do processo de obtenção do catalisador Alumina/Magnésio.....	39
Figura 14. Fluxograma do processo de obtenção dos ésteres isoamílicos.....	41
Figura 15. (A) Separação do catalisador da reação. (B) Processo de destilação da reação.....	42
Figura 16. Processo de purificação do produto da reação. (A) Decantação da reação (B) Purificação da reação (C) Reação em repouso.....	42
Figura 17. Espectro na região do infravermelho do óleo de coco babaçu.....	47
Figura 18. Difrátogramas de raios X para alumina pura (Alumina) e modificada (catalisador Mg-Al)	48
Figura 19. Espectro de FTIR (a) alumina modificada com Magnésio (b) Alumina.....	49
Figura 20. Micrografia de MEV da Alumina (A) ampliação de 500x e escala de 200 micro, (B) ampliação de 1000x e escala de 100 micro.....	50
Figura 21. Micrografia de MEV da Alumina e EDS da Alumina nesse ponto da micrografia.....	50

Figura 22. Micrografia de MEV do catalisador de alumina modificado com magnésio ampliação de 500x e escala de 200 micro, (b) ampliação de 1500x e escala de 50 micro.....	51
Figura 23. Micrografia de MEV do catalisador de alumina modificado com óxido de magnésio.....	51
Figura 24. Gráfico de Pareto das variáveis da reação de transesterificação para otimização da síntese dos ésteres.....	53
Figura 25. Gráfico dos resíduos das variáveis da reação de transesterificação para otimização da síntese dos ésteres.....	55
Figura 26. Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do óleo de babaçu em função da Razão Molar e Temperatura (°C)	56
Figura 27. Curva de Contorno do rendimento da transesterificação do óleo de babaçu em função da Razão Molar e Temperatura (°C)	57
Figura 28. Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do óleo de babaçu em função da Razão Molar e Catalisador (%)	57
Figura 29. Curva de Contorno do rendimento da transesterificação do óleo de babaçu em função da Razão Molar e Catalisador (%)	58
Figura 30. Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do óleo de babaçu em função do Catalisador (%) e Temperatura (°C)	58
Figura 31. Curva de Contorno do rendimento da transesterificação do óleo de babaçu em função do Catalisador (%) e Temperatura (°C)	59
Figura 32. Cromatograma da síntese dos ésteres isoamílicos do óleo de babaçu na presença do catalisador KOH.....	60
Figura 33. Conversão de ésteres isoamílicos para diferentes tempos de reação a temperatura de 130 °C.....	62
Figura 34. Conversão de ésteres isoamílicos para diferentes tempos de reação a temperatura de 110 °C.....	63
Figura 35. Conversão de ésteres isoamílicos para diferentes tempos de reação a temperatura de 180 °C.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados.....	36
Tabela 2. Equipamentos utilizados.....	37
Tabela 3. Variáveis e limites de trabalho definidos para as rotas experimentais.....	44
Tabela 4. Análise físico-química do Óleo de coco de babaçu.....	46
Tabela 5. Composição em ácidos graxos do óleo de coco de babaçu.....	47
Tabela 6. Matriz de planejamento fatorial 2^3 com quatro pontos centrais.....	52
Tabela 7. Análise de Variância (ANOVA) do modelo de teor de ésteres isoamílicos do óleo de babaçu.....	54
Tabela 8. Ésteres majoritários identificados na síntese dos ésteres isoamílicos do óleo de babaçu utilizando como catalisador KOH.....	61
Tabela 9. Conversão de ésteres isoamílicos para diferentes tempos de reação a temperatura de 130 °C.....	61
Tabela 10. Conversão de ésteres isoamílicos para diferentes tempos de reação a temperatura de 110 °C.....	63
Tabela 11. Conversão de ésteres isoamílicos para diferentes tempos de reação a temperatura de 180 °C.....	64

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ANVISA	Agência de Vigilância Sanitária
DRX	Difração de Raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EDS	Energia Dispersiva De Raios X
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
CG-MS.	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 Reação de transesterificação.....	18
2.2 Catálise Heterogênea	19
2.3 Obtenção dos catalisadores sólidos	22
2.4 Óxido de Magnésio.....	23
2.5 Alumina	25
2.6 Álcool isoamílico.....	28
2.7 Babaçu (<i>Attalea sp.</i>)	30
2.8 Planejamento experimental.....	33
3. OBJETIVOS	35
3.1 Objetivo Geral	35
3.2 Objetivos Específicos	35
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
4.1 Reagentes.....	36
4.2 Equipamentos	37
4.3 Síntese do Catalisador	37
4.3.1 Preparo do precursor polimérico de Magnésio	37
4.3.2 Gravimetria dos precursores poliméricos	38
4.3.4 Caracterização dos catalisadores	40
4.3.4.1 Difração de Raios X (DRX)	40
4.3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	40
4.3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	40
4.4 Ensaio catalítico.....	41
4.4.1 Transesterificação do óleo de babaçu via catálise heterogênea (Síntese dos ésteres)	41
4.4.2 Transesterificação do óleo de babaçu via catálise homogênea.....	43
4.5 Preparo da solução do padrão interno.....	43
4.6 Análise Cromatográfica dos ésteres isoamílicos	43
4.7 Planejamento experimental.....	44
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1 Caracterização físico-química do óleo de coco de babaçu	46

5.2 Perfil dos Ácidos Graxos do Óleo de Babaçu	46
5.3 Espectroscopia na região do infravermelho do óleo de coco babaçu	47
5.4 Caracterização do Catalisador	48
5.5 Planejamento experimental fatorial	52
6. CONCLUSÃO.....	66
REFERÊNCIAS	67
ANEXC	

1. INTRODUÇÃO

A reação de transesterificação tem sido amplamente divulgada graças a sua aplicação para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e/ou gorduras animais (SUARES et al, 2007). No entanto, essa reação pode ser aplicada para uma série de processos químicos, no intuito de se obter diversos produtos de interesse industrial (ROMÃO et al, 2009).

O processo de transesterificação de óleos vegetais mais utilizado atualmente é feito com álcool de cadeia curta, principalmente o metanol e etanol devido as suas características físicas e químicas e baixo custo por meio da catálise homogênea. Em razão de alguns casos o alcance de altos valores de conversão em sistemas através da catálise heterogênea possibilitar o uso de álcoois de maior peso molecular, testou-se na reação de transesterificação do óleo de coco babaçu, o álcool isoamílico por apresentar cadeia carbônica maior entre os álcoois citados.

O babaçu é uma palmeira muito abundante na região Norte e Nordeste do Brasil. Produz frutos na forma de elipsoide, chamados de coco babaçu. Cada fruto é constituído de epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoa, com 13, 20, 60 e 7%, em massa, respectivamente. O principal produto obtido do coco babaçu é o óleo extraído das amêndoas, aplicado nas indústrias de oleoquímicos, cosméticos, biocombustíveis e alimentos. (TEIXEIRA, 2008; MANIGLIA, B. C.; TAPIABLÁCIDO, 2016). É uma planta de importância socioeconômica e cultural, pois famílias que se encontram em suas áreas de ocorrência sobrevivem da agricultura de subsistência associada à exploração da palmeira (LIMA et al., 2006).

A necessidade de se produzir insumos industriais de boa qualidade de forma limpa, tem levado vários pesquisadores a preparar novos materiais, eficientes e disponíveis em grande quantidade, ou propor novas rotas de obtenção de compostos com aplicações tecnológicas. Neste contexto, podemos destacar que o desenvolvimento de novos catalisadores é tido como uma das metas da chamada “Química verde”, que visa principalmente a redução de cargas poluidoras sobre o meio ambiente. Some-se, ainda, a necessidade de redução de tempo e energia nos processos industriais com consequente diminuição de custos de produção.

Atualmente, o desenvolvimento de rotas alternativas para síntese de compostos químicos com aplicação na indústria química tem atraído muitos pesquisadores.

É importante ressaltar que, poucos estudos têm sido realizados usando o álcool isoamílico na reação de transesterificação via catálise homogênea e enzimática e, até o presente momento, não se encontra facilmente trabalhos envolvendo estudo da reação de transesterificação do óleo de coco babaçu com álcool isoamílico via catálise heterogênea. Diante do exposto, neste trabalho foi avaliado a viabilidade do álcool isoamílico na reação de

transesterificação do óleo babaçu e verificado a atividade do catalisador heterogêneo na conversão de ésteres isoamílicos. O álcool isoamílico foi escolhido por ser um álcool originado de fontes renováveis como o óleo fúsel e o uso do catalisador Óxido de Magnésio suportado na Alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$) porque são matérias-primas de baixo custo e abundantes na natureza, o que estimula a realização de pesquisas nessa área.

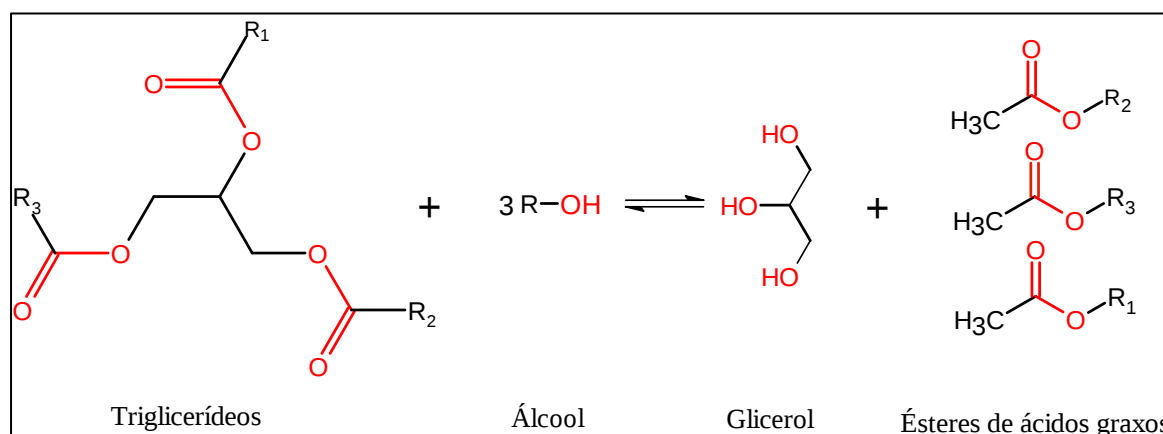
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Reação de transesterificação

Transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos e tem sido amplamente divulgada graças a sua aplicação para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e/ou gorduras animais. No entanto, essa reação pode ser aplicada para uma série de processos químicos, no intuito de se obter diversos produtos de interesse industrial (URIESTE, 2004; SUARES et al, 2007; ROMÃO et al, 2009).

A reação de transesterificação representada na Figura 1, ocorre a partir de uma gordura ou óleo com um álcool para formar ésteres e glicerol, e esta reação pode ser facilitada por um catalisador. É uma reação química reversível que ocorre em três etapas consecutivas: primeiramente, ocorre a quebra do triacilglicerídeo em diacilglicerídeo formando um éster; em seguida, o diacilglicerídeo se quebra em monoacilglicerídeo formando outro éster e, finalmente, se forma o glicerol e mais uma molécula de éster (TARIQ et al., 2012; ENCINAR et al., 2002).

Figura 1. Equação geral para reação de transesterificação.



Fonte: Autor (2021)

A estequiometria da reação envolve três mols de álcool para um mol de triacilglicerídeo, mas na prática, excesso de álcool é utilizado para aumentar o rendimento na formação de ésteres. Devido ao caráter reversível da reação, na prática o álcool é adicionado em excesso, contribuindo para aumentar o rendimento em éster, bem como permitir a sua separação da glicerina formada (ENCINAR et al., 2002; GERIS, 2007).

Normalmente, altas conversões somente são alcançadas com o emprego de razões molares que podem variar de duas até dez vezes em relação à razão estequiométrica óleo para

álcool, devido à reversibilidade da reação havendo, dessa forma, um deslocamento no sentido de formação dos produtos (ARANSIOLA et al., 2014). Em parte, o aumento da razão molar álcool: triacilglicerol não afeta as propriedades físico-químicas, como: índice de acidez, saponificação, índice de iodo e teor de peróxido dos ésteres produzidos. Contudo, uma alta concentração molar de álcool influencia diretamente na separação das fases (fase superior – ésteres/ fase inferior – glicerina), devido ao aumento de solubilidade dos produtos no meio reacional (MEHER et al., 2006).

Diferentes tipos de álcoois podem ser usados no processo de transesterificação incluindo etanol, metanol, propanol, butanol e amil-álcool (BERGMANN et. al ,2013; SHARMA et. al 2013).

Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador que pode ser ácido, básico, metálico ou biológico, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (FERRARI, 2005).

A transesterificação de óleos de babaçu ocorre prontamente com álcoois de cadeia curta, geralmente o metanol, via catálise homogênea, porém quando se utiliza álcoois de cadeia longa a reação é muito lenta e apresenta baixo rendimento. Nesses casos é necessário o uso de catalisadores heterogêneos para que a reação ocorra em curto espaço de tempo e com alto rendimento.

2.2 Catálise Heterogênea

O processo que consiste na adição de um composto ou substância que aumenta a velocidade de uma reação sem modificar sua natureza e a energia de Gibbs é chamado de catálise. O aumento da velocidade é consequência da diminuição da energia de ativação. O catalisador proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável (THANGARAJ et al., 2018)

Em catálise heterogênea, contrária ao sistema homogêneo, a adsorção de reagentes e a dessorção de produtos devem ocorrer na superfície do catalisador sólido para que a reação ocorra em taxa aumentada. Na catálise heterogênea os catalisadores não são consumidos ou dissolvidos na reação, sendo mais facilmente separados do produto. Como resultado, o produto final da reação não conterá resíduo do catalisador, possibilitando seu reaproveitamento, além de ser mais ambientalmente correto, por não haver necessidade de tratamento com água ou ácido após a separação do catalisador. Diferentes tipos de catalisadores heterogêneos e sua atividade de transesterificação vêm sendo estudados há mais de uma década (YAN, 2010; SILVA, 2011).

Um catalisador é geralmente usado para melhorar a taxa de reação e o rendimento. Como a reação é reversível, o excesso de álcool é usado para mudar o equilíbrio para o lado do produto. Os catalisadores utilizados para a reação de transesterificação são agrupados em três categorias: homogêneo, heterogêneo e enzimas como catalisador (FANGRUI et. al, 1999; BASKAR, 2016).

A aplicação da catálise heterogênea tem sido estudada como alternativa para tornar o processo mais limpo, com melhor eficiência e viabilidade econômica e ambiental (COSTA, 2011).

Catalisadores heterogêneos adicionais fornecem muitas vantagens, como: reutilização do catalisador, menos dificuldades de separação e purificação, glicerol de alta pureza (acima de 99%) e capacidade de recuperação do catalisador. São menos corrosivos, levando a operações mais seguras, menos dispendiosas e mais ecológicas. Podem ser separados mais facilmente, além de baixos custos de processamento e zero fluxo de resíduos (ATADASHI, 2013).

Na catálise heterogênea alcalina, tem-se catalisadores que possuem mais sítios ativos que para a heterogênea ácida, porém no fim das reações acontece a lixiviação dos sítios ativos o que faz com que esse tipo de catalisador não seja a primeira opção na maioria dos casos (FONSECA et al., 2019).

São importantes vários parâmetros operacionais, como temperatura, extensão da carga do catalisador, modo de mistura, razão molar álcool / óleo, presença / ausência de impurezas no estoque de alimentos e tempo de reação. De maneira semelhante, a reação de transesterificação também pode ser realizada sob condições supercríticas e esse método também pode evoluir como uma alternativa viável às rotas catalíticas (HELWANI, 2009).

A quantidade de catalisador a ser empregada na reação influencia diretamente no teor de ésteres produzidos, uma vez que à medida que a concentração de catalisador aumenta a conversão dos triglicerídeos e o rendimento também aumentam. Isso porque uma quantidade insuficiente de catalisador pode resultar em uma conversão incompleta dos triglicerídeos em ésteres (LEUNG E GUO, 2006). Entretanto, esse crescimento diminui conforme a concentração de catalisador é aumentada e por isso deve ser analisado os valores ótimos de concentração de catalisador para alcançar a conversão desejada da reação (ROOSTA; VATAN, 2016).

Os catalisadores heterogêneos podem ser empregados puros ou suportados sobre uma matriz catalítica. O uso de catalisadores suportados também pode ajudar, pois fornecem maior área específica e poros para as espécies ativas reagirem com as moléculas de triglicerídeos (SALES, 2009; ZABETI, 2009).

Os suportes catalíticos são frequentemente utilizados para aumentar a área de superfície do catalisador, diminuir o custo de fabricação e, às vezes, até enriquecer o comportamento catalítico. Além disso, o material de suporte desempenha um papel fundamental no controle das propriedades de superfície de catalisadores heterogêneos, que determinam seu desempenho catalítico (FAJERWERG, DEBELLEFONTAINE 1996; GALEANO et al., 2011).

Segundo Tavares (2010), na catálise heterogênea geralmente os catalisadores estão na fase sólida enquanto que os reagentes de partida são líquidos ou gases. Para que ocorra a reação, os reagentes terão que se difundir até a superfície dos catalisadores suportados para que possam ser absorvidos por eles. Esse processo de difusão limita a velocidade de uma reação química.

A reação catalítica se processa da seguinte maneira: os reagentes sofrem difusão da fase fluida em que se encontram para a superfície externa da partícula do catalisador, em seguida há a difusão dos reagentes a partir da entrada do poro para a vizinhança da superfície catalítica interna. Depois há a adsorção dos reagentes na superfície catalítica e posterior reação nos sítios ativos do catalisador. Em seguida, há a dessorção dos produtos da superfície e difusão dos mesmos do interior dos poros para a entrada da superfície externa. Por fim, há a transferência de massa da superfície do catalisador para a fase fluida (FOGLER, 2009). A Figura 2 representa o processo.

Figura 2. Esquema geral do processo de reação catálise heterogênea.

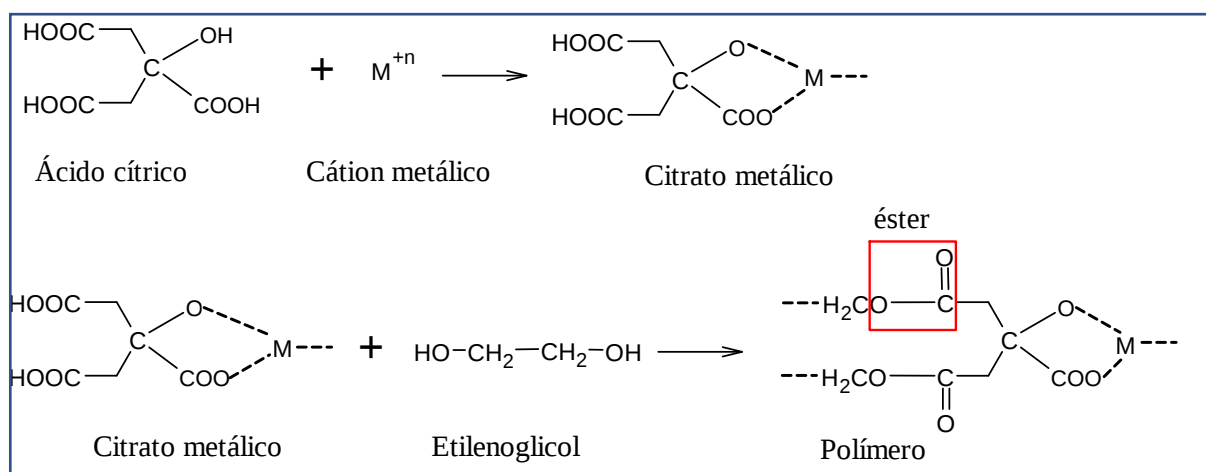


Fonte: Adaptado de Tavares (2010).

2.3 Obtenção dos catalisadores sólidos

No método de síntese através dos precursores poliméricos (Figura 3), métodos dos citratos ou técnica de mistura de líquidos ocorre a formação de um quelato de cátions misturados (na forma de sais, dissolvidos em solução aquosa) por um ácido hidroxicarboxílico. A solução de sal (diversos sais de cátions podem ser utilizados como: cloretos, carbonatos e nitratos) no ácido é adicionada a um álcool polidroxilado (geralmente etilenoglicol) que sofre aquecimento (de 70 até 120°C), até que se obtenha uma solução translúcida (PECHINI,1967).

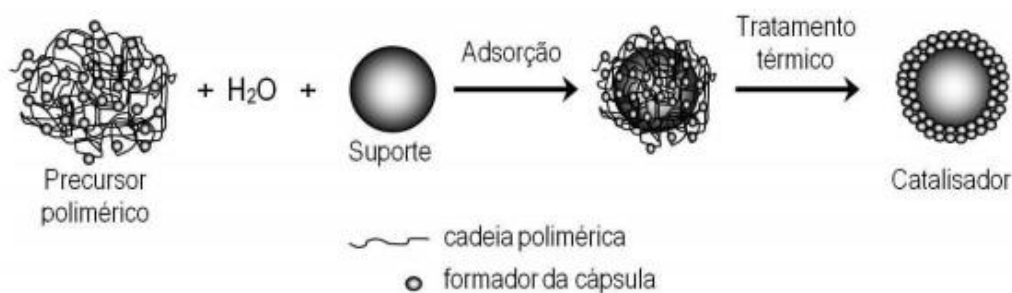
Figura 3. Reações químicas envolvidas no Método de Pechini.



Fonte: Adaptado de Maciel (2021)

Maciel e colaboradores (2005) desenvolveram o método sol-gel, combinado com o método do precursor polimérico e o método de catalisadores por encapsulamento (Figura 4). A metodologia desenvolvida possui vantagens na formação de um material homogêneo por camadas simples, uma fina película de material precursor na superfície para ocorrer o encapsulamento.

Figura 4. Esquema de obtenção de catalisadores por encapsulamento.



Fonte: Maciel et al. (2005)

2.4 Óxido de Magnésio

Dentre os elementos mais abundantes na crosta terrestre, o magnésio aparece na sexta posição; representando cerca de 2, 76% do total. O elemento em questão, pertence à família dos metais alcalinos terrosos, apresenta uma configuração eletrônica do tipo $[\text{Ne}]3s^2$ e pode ser encontrado na forma de carbonatos insolúveis e sulfatos (LEE, 1999).

Os óxidos têm um papel fundamental em diversos campos de atuação, como na ciência dos materiais e na catálise. Eles ainda possuem a capacidade de remover espécies potencialmente perigosas liberadas pela queima de combustíveis fósseis. Por conta da estabilidade frente a altas temperaturas, o óxido de magnésio é amplamente utilizado na catálise (ARAÚJO, 2011). Os catalisadores heterogêneos básicos mais utilizados são: SrO, BaO, MgO e CaO (ZABETI et al., 2009).

Dentre esses, vários óxidos de metais do grupo 2 da Tabela Periódica, tais como CaO, MgO e BaO que antes eram considerados como materiais cataliticamente inertes à baixas temperaturas, passaram a ser pesquisados em virtude de seu elevado potencial catalítico em certas reações orgânicas, quando apropriadamente ativados (HATTORI; SHIMA; KABASHIMA, 2000).

O MgO é um material cerâmico orgânico de grande importância. O MgO tem recebido grande interesse devido aos seus potenciais aplicações químicas e eletrônicas por possuir propriedades magnéticas, ópticas, eletrônicas, térmicas, mecânicas e químicas exclusivas. Aplicações de pó de MgO são diretos para produtos farmacêuticos, semicondutores e revestimentos antirreflexo, aditivos para óleos combustíveis pesados, resíduos tóxicos remediações e aplicações de catalisador (CHOUDHARY et al. 1995; CHEN et al. 1997).

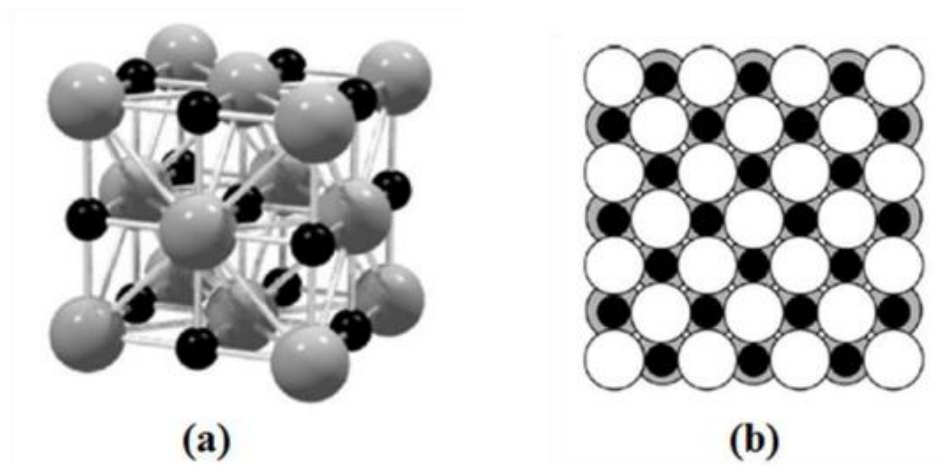
O óxido de magnésio (MgO) é um óxido básico típico (GERVASINI, 1991). A presença de sítios básicos em sua superfície, combinado com áreas específicas elevadas, possibilita sua utilização como catalisador de muitos processos orgânicos (MESHKANI; RESAEI, 2009)

O MgO pode ser preparado pela decomposição térmica de diferentes precursores, porém mesmo que cada precursor seja tratado nas mesmas condições, é visto que o óxido apresenta diferentes valores de algumas propriedades texturais, como área específica, volume, diâmetro e distribuição de poros, propriedades estas que podem influenciar na atividade do catalisador (MORAES; FILHO; ZAMIAN, 2009).

A Figura 5 mostra uma das estruturas mais simples utilizadas para representar óxidos do tipo MO é denominada “sal-gema”, do inglês *rock salt*. O óxido de magnésio, assim como o de cálcio, apresenta esse tipo de estrutura, com a superfície (100) sendo a mais estável

(FERNANDEZ-GARCIA et. al, 2004; AL-ABADLEH; GRASSIAN, 2003). Seu grupo espacial é o $Fm3m$ e sua geometria é cúbica (MOHANDES; DAVAR; SALAVATI-NIASARI, 2010; ALAVI; MORSALI, 2010).

Figura 5. Cella unitária do MgO: as esferas cinzas representam átomos de oxigênio e as pretas, átomos de magnésio(a). Estrutura do plano (100) no MgO: a cor branca representa a primeira camada de átomos de oxigênio; o cinza representa a camada subjacente de átomos de oxigênio e as esferas pretas, os átomos de magnésio (b).

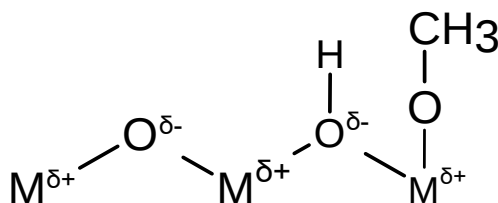


Fonte: Al-abadleh; Grassian (2003)

O óxido de magnésio é um dos óxidos metálicos mais importantes no campo da catálise. O MgO é um óxido irreduzível, com um cátion muito eletropositivo (Mg^{2+}), e as vacâncias de oxigênio quando formadas são de fato vacâncias de ânions com elétrons presos. Para a adsorção de moléculas orgânicas, uma etapa importante na ativação catalítica, os cátions são provavelmente os sítios ativos e a superfície do óxido metálico é predominantemente ácida (HARGREAVES et al., 1992; CALATAYUD et al., 2003;).

Segundo Zabeti (2009), a estrutura dos óxidos metálicos é constituída íons metálicos positivos e íons oxigênio negativos que fornecem locais de adsorção (Figura 6). Assim, na metanólise, as 23 ligações O-H do metanol facilmente se quebram em ânions metóxido e cátions de hidrogênio. Em seguida, os ânions metóxido reagem com moléculas de triglicerídeos para formar os ésteres metílicos dos ácidos graxos correspondentes (ZABETI, 2009).

Figura 6. Estrutura da superfície de óxidos metálicos.



Fonte: Adaptado de Zabeti et al. (2009)

A forte basicidade dos óxidos alcalinos e alcalinos terrosos só aparece após o tratamento térmico em alta temperatura, com a obtenção do óxido metálico correspondente (HATTORI, 1995).

Do ponto de vista prático, a principal desvantagem do MgO é sua estabilidade térmica bastante baixa, o que limita seu uso como material de suporte em catálise heterogênea. Embora o pó de MgO com uma área de superfície específica elevada possa ser preparado, este material sinteriza fortemente após a deposição do catalisador por vias de preparação úmida, incluindo impregnação ou deposição-precipitação (PARMALIANA et al. 1990).

O óxido misto de Mg-Al é particularmente interessante e a alta atividade desse catalisador é atribuída à presença de sítios básicos e ácidos (KUMBHAR et.al., 1998). Verificou-se que sítios ácidos e básicos de força média adjacentes são necessários para gerar os compostos intermediários deste sistema de reação. Esses pares de sítios ácidos e básicos são obtidos pela inserção do Al na rede do MgO ou em consequência da presença do Mg na rede do γ -Al₂O₃ (CARVALHO et al., 2012).

2.5 Alumina

Uma das formas de minimizar a limitação de transferência de massa para catalisadores heterogêneos em reações em fase líquida é o uso de catalisadores suportados. Os suportes podem elevar a área de superficial, uma vez que as partículas metálicas podem ser dispersas nos poros do suporte. Neste contexto, suportes como alumina, sílica, óxido de zinco e óxido de zircônio têm sido avaliados para produção de biodiesel (ZABETI et al., 2009b).

Atualmente, um grande número de pesquisadores estuda a aplicação de alumina como catalisador para a reação de transesterificação de óleos vegetais. De forma geral, a alumina é usada impregnada com algum outro material, como uma zeólita ou um óxido. A alumina é

normalmente escolhida como suporte por possuir características estruturais adequadas que permitem a ocupação de suas vacâncias catiônicas pelo metal alcalino, podendo aumentar a basicidade superficial (XIE, et al., 2006).

A alumina (Al_2O_3) tem sido utilizada como um suporte de espécies ativas em processos industriais tais como: hidrogenação e reforma por vapor ou a seco, devido à sua estabilidade térmica e a elevada área de superfície específica (aproximadamente $300\text{m}^2\text{ g}^{-1}$), mesoporos de 5- 15 nm, volume dos poros de $0,6\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ e capacidade de ser moldada em pelets ou extrudida (ZABETI et al., 2009a).

A Alumina apresenta fórmula química Al_2O_3 e grande inércia química, sendo considerada um óxido refratário pela sua capacidade de resistir a elevadas temperaturas sem sofrer alterações significativas na sua natureza química (KIMMERLE, 2004)

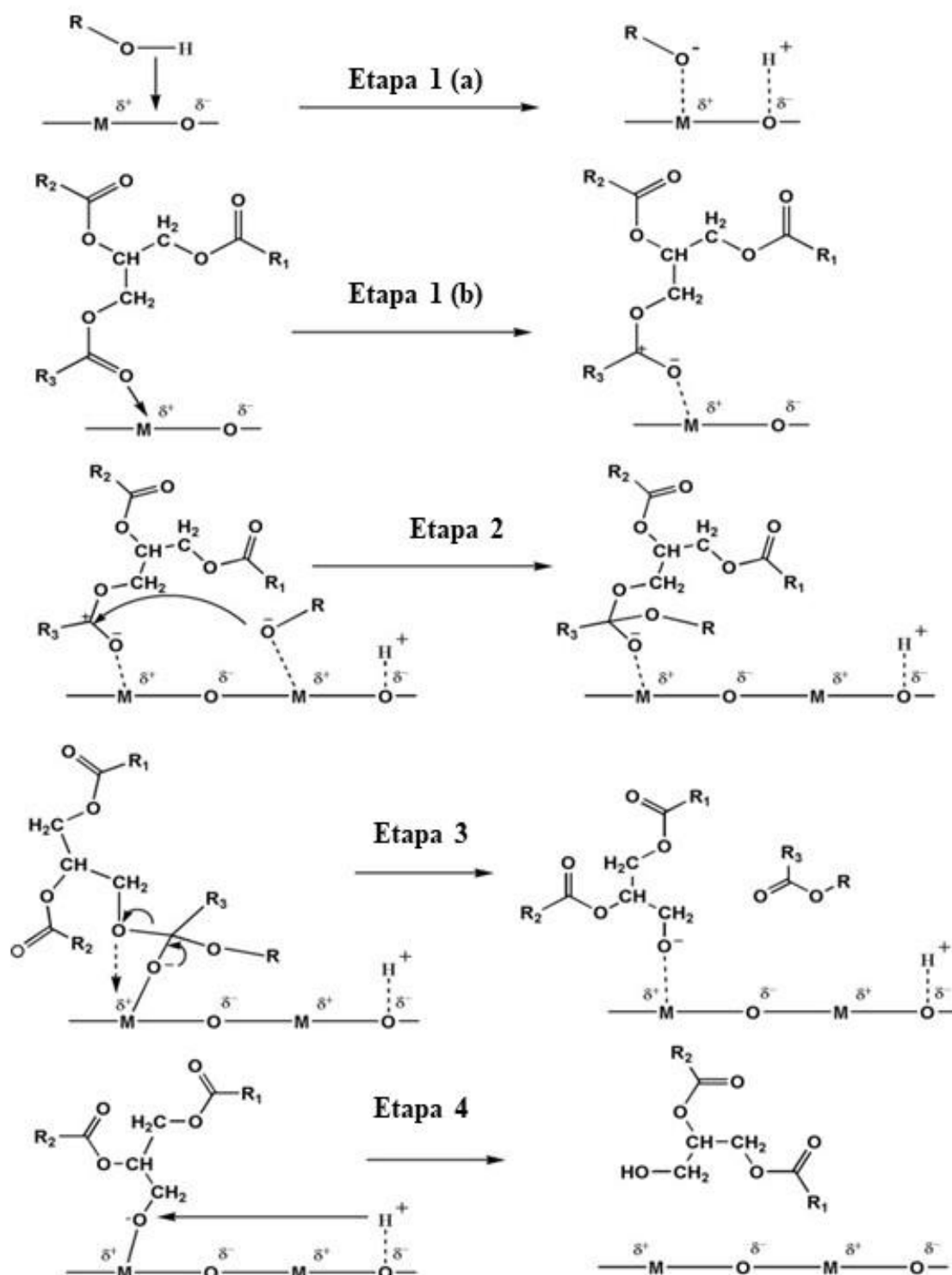
O óxido de alumínio existe em formas de γ -alumina porosa e η -alumina e α -alumina cristalina não porosa tem sido amplamente utilizada como suporte em processos de catálise, como polimerização, reforma, reforma a vapor, desidratação e hidrogenação devido à sua temperatura e mecânica extremamente térmicas, estabilidade, alta área superficial específica, tamanho e volume de poros grandes (DELFORT et. al, 2006).

De acordo Lukic et al. (2009), a alumina é um suporte bastante utilizado para o preparo de catalisadores. Sua ação por si só não apresenta atividade catalítica, no entanto, quando um precursor básico é impregnado em sua superfície e ativado com a calcinação, pode se tornar um bom catalisador.

Navas et al. (2018) realizaram a reação de transesterificação do óleo de soja e óleo de mamona com metanol e butanol e utilizaram catalisador heterogêneo de óxido de cálcio, óxido de magnésio, e óxido de zinco suportados na γ – Alumina. As reações foram feitas em um reator batelada. As condições operacionais para o metanol foram de $60\text{ }^\circ\text{C}$ e $80\text{ }^\circ\text{C}$ para o butanol, razão álcool:óleo de 6:1, quantidade de catalisador de 5% em massa e tempo reacional de 6 horas. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa e tiveram como resultado, o catalisador de $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com o óleo de mamona e butanol, obteve conversão de 97% para o catalisador $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com o óleo de mamona e butanol, obteve conversão de 85%. Concluíram que o catalisador que apresentou melhor conversão foi o de $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Conforme Navas (2018), a presença de alumina melhora a dissociação de metanol em CH_3O^- e H^+ , que ocorre nos locais superficiais básicos, como pode ser visto no primeiro passo do mecanismo na Figura 7.

Figura 7. Mecanismo geral para reação de transesterificação com um catalisador básico heterogêneo.



Fonte: Adaptado de Navas (2018)

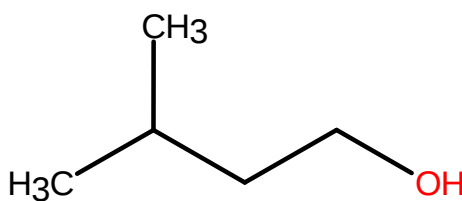
2.6 Álcool isoamílico

Os álcoois são os compostos alifáticos monohídricos primários e secundários com 1 a 8 átomos de carbono. Entre os álcoois que podem ser utilizados no processo de transesterificação estão o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. O metanol e o etanol são usados com mais frequência, principalmente o metanol, devido ao seu baixo custo e às suas vantagens físicas e químicas (álcool polar e de cadeia mais curta). O metanol é preferido devido ao seu menor custo e às suas vantagens físicas e químicas (álcool polar e de cadeia mais curta) em relação ao etanol (FANGRUI et. al., 1999; HELWANI, 2009).

O álcool isoamílico é um ingrediente de fragrância usado em cosméticos, fragrâncias finas, xampus, sabonetes e outros produtos de higiene pessoal, bem como em produtos não cosméticos, como limpadores domésticos e detergentes. É um líquido incolor com um odor desagradável de álcool que só se torna um agradável odor frutado-vinho em altas diluições (ARCTANDER, 1969).

O álcool isoamílico representado pela estrutura química na Figura 8, é um tipo de álcool precursor de ésteres de aromas, tais como, butirato de isoamila (aroma de pera), propionato de isoamila (aroma de abacaxi, damasco e amêndoas), laurato de isoamila (aroma de cerveja e vinhos) e acetato de isoamila (aroma de banana). Tem aplicação em diversas indústrias como solvente na extração de compostos farmacológicos bem como para produção de ésteres para lubrificantes. Pode ser obtido de um resíduo denominado óleo fúsel (ROESLER, et. al, 2017).

Figura 8. Estrutura química do álcool isoamílico.



Fonte: Autor (2021)

O álcool isoamílico ($C_5H_{12}O$), álcool isopentílico ou 3-metil-1-butanol é um líquido incolor de odor característico, com ponto de ebulição de 132 °C e densidade 0,8 g/cm³. Parcialmente solúvel em água (25 g/L em água a 25°C) e viscosidade 3,738 cP a 25°C. Muito solúvel em acetona, miscível em álcool, éter, benzeno, clorofórmio e ácido acético glacial (PETROM, 2018). O alto ponto de ebulição permite o uso de elevadas temperaturas de reação

sob pressão atmosférica, o que significa que a reação ocorrerá mais rapidamente (HÁJEK et. al, 2016).

Tebas (2020) utilizou o álcool isoamílico na reação de transesterificação de álcalis (KOH) com óleo babaçu e óleo de soja. A reação do óleo de babaçu com álcool isoamílico mostrou 94% de conversão de ésteres e foi superior à do óleo de soja, que apresentou 86% de conversão, nas mesmas condições de reação a 25 °C, 1h e relação óleo: álcool de 1:10. O autor concluiu que a síntese do biodiesel foi promissora devido à alta conversão alcançada, às condições moderadas e ao uso de um álcool de cadeia ramificada grande.

Sanchez (2018), estudou a obtenção de ésteres com potencial lubrificante por transesterificação enzimática de óleo de palmiste com álcoois superiores. Os ensaios foram efetuados em regime descontínuo (reator de tanque agitado) e em regime contínuo (reator de leito empacotado) utilizando como biocatalisadores as lipases de *Burkholderia cepacia* e *Pseudomonas fluorescens* imobilizadas em suportes híbridos de SiO₂-CD e SiO₂-HEC numa temperatura fixa de 45°C. Foram testados os efeitos da razão molar óleo: álcool etílico, butílico, isoamílico e óleo fúsel simulado (mistura de álcoois) (1:4 a 1:12), tempos de reação em batelada (24h a 72h) e tempos espaciais em fluxo contínuo (4 a 14h) na conversão, produtividade e a qualidade dos ésteres. Os resultados mostraram bom desempenho das lipases e conversões totais foram alcançadas. No entanto, foi possível observar o efeito do tamanho da cadeia do aceptor de acila, no excesso requerido e no tempo de reação, obtendo-se os melhores resultados para o processo descontínuo com razões molares de 1:6 e 72h para álcool etílico, 1:6 e 48h para ésteres butílicos, 1:4 e 48h para álcool isoamílico e óleo fúsel simulado. No processo contínuo, o melhor desempenho foi determinado para razões molares de 1:8 e tempo espacial de 10h para etanol, 1:6 e 8h para butanol, 1:4 com 6h e 8h para isoamílico e óleo fúsel simulado, respectivamente. Em termos gerais, produtividades mais elevadas foram atingidas em regime de fluxo contínuo e especificamente com álcool de isoamila e óleo fúsel (111,10 e 130,18 mg de éster.gcatalisador⁻¹.h⁻¹).

Vilas Bôas (2018) utilizou como proposta a esterificação do óleo fúsel (como fonte de álcool isoamílico) com ácidos caprílico, láurico e oléico mediada pela enzima lipase *Rhizopus oryzae* que foi posteriormente imobilizada em diferentes suportes sílica – β – ciclodextrina (SiO₂ – β CD) , sílica – hidroxietilcelulose (SiO₂-HEC) ou co-polímero de estireno de divinilbenzeno (STY – DVB) em processos descontínuo ou contínuo, visando obter produtos com propriedades aromáticas, emulsificantes e lubrificantes. Entre os suportes testados apenas a sílica – hidroxietilcelulose (SiO₂-HEC) apresentou resultados insatisfatórios. No caso do caprilato de isoamila, as condições reacionais foram determinadas por planejamento

experimental, indicando que a formação do éster foi influenciada somente pela variável razão molar ao nível de 95% de confiança. O modelo matemático proposto permite prever as condições que favorecem o alcance de elevados rendimentos de formação do éster, sendo a reação maximizada (82% em 24h), para meios reacionais constituídos de óleo fúsel e ácido caprílico na razão molar de 1:1,5 e temperatura de 45 °C. Com relação ao laurato de isoamila foi possível estabelecer o processo em regime contínuo utilizando a lipase imobilizada em STY-DVB que forneceu produtividades elevadas ($286,20 \pm 18,46 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$). Para o éster oleato de isoamila, foi constatado limitado desempenho da lipase imobilizada em STY – DVB devido baixa atividade sintética deste biocatalisador para ácidos carboxílicos insaturados. Mesmo assim foi possível obter produtividades volumétricas de ordem de $286, 20 \pm 18,46 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$.

2.7 Babaçu (*Attalea sp.*)

Babaçu é o nome de origem Tupi-Guarani que significa ba = fruto; açu = grande (CRUZ, 2006). Sendo ela da família das palmáceas (*Arecaceae*), dotada de frutos drupáceos com sementes oleaginosas (BEZERRA, 1995). O nome científico atual é *Attalea speciosa Mart. ex Spreng*, destaca-se por ser uma palmeira muito importante no Maranhão, devido seu alto valor econômico, principalmente pela produção do óleo a partir da extração da semente e estão entre os grupos vegetais mais antigos do mundo, tendo sua distribuição mais concentrada nas regiões tropicais e subtropicais. As espécies *Arecaceae* estão entre as principais monocotiledôneas, sobre oportunidades de produção de biocombustíveis a partir do coco de babaçu 43 constituídas por cerca de 200 gêneros, representadas por cerca de 2.000 espécies (MACIEL, et al., 2016).

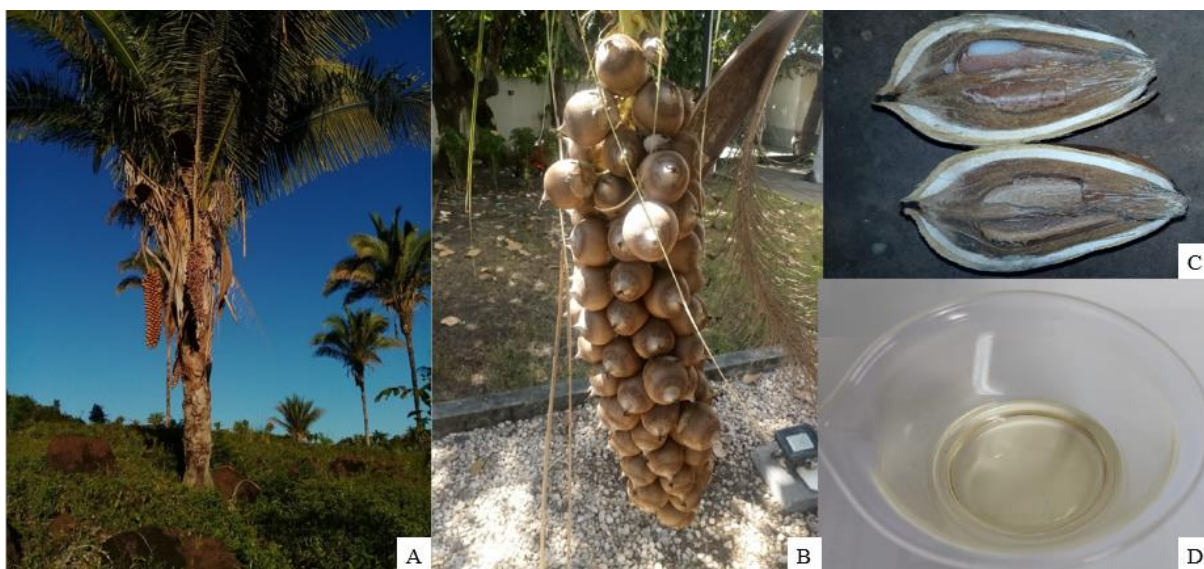
No Brasil são registradas, aproximadamente, 40 gêneros e 260 espécies, com registros nos Campos Rupestres dos estados de Minas Gerais, Goiás e Bahia, tendo, porém, sua maior ocorrência nas Zonas dos Cocais onde abrangem grandes áreas de babaçuais, carnaubais e buritizais nas regiões Norte, Nordeste e Centro Oeste (SANTOS-FILHO et al., 2010).

Os babaçus brasileiros concentram-se nas regiões Nordeste, Norte e Centro-Oeste, merecendo maior destaque a região Nordeste que detém, atualmente, a maior produção de amêndoas e a maior área ocupada com cocais (EMBRAPA, 1984). É uma espécie nativa da zona de transição entre o Cerrado, a Caatinga e as florestas abertas do sul da Amazônia (TEIXEIRA, 2008).

O Estado do Maranhão responde por 94,5% da produção nacional de amêndoas de babaçu, que, em 2015, atingiu 77 955 toneladas. Os principais municípios produtores são maranhenses e respondem por 58,4% do total nacional (IBGE, 2015).

O babaçu pode medir entre 10-30 metros de altura, e o caule entre 20-50 cm de diâmetro (Figura 9A). Frutifica a partir do oitavo ano e alcança a produção plena após 15 anos. Seus frutos (Figura 9B) são muito apreciados, tanto pelo homem como pela fauna silvestre. Cada safra pode ter entre 3 e 5 cachos, e cada cacho pode produzir de 300 a 500 cocos (CARRAZZA, 2012). O coco de babaçu possui, em média, 6,0 a 8,0% (p/p) de amêndoas do total do coco (Figura 9C), com 65,0 a 68,0% de óleo de cor branca a levemente amarelada (Figura 9D) dependendo da temperatura (MACIEL, A. P, 2016).

Figura 9. (A) Palmeira coco babaçu (*Attalea sp.*) (B) Cacho do coco babaçu (C) Fruto e amêndoas do babaçu (D) Óleo extraído das amêndoas.

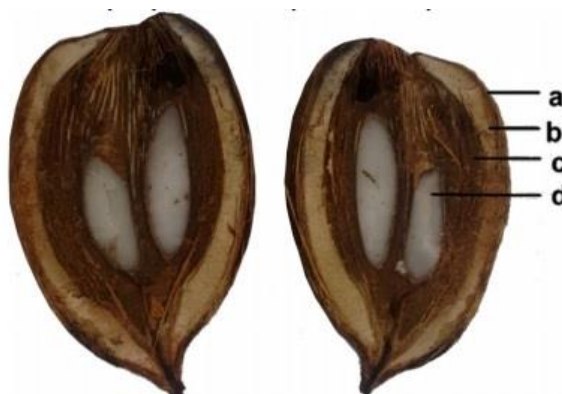


Fonte: Autor (2021)

O fruto da palmeira babaçu, popularmente denominado como coco babaçu, tem formato ovalado e alongado, pesa entre 90 e 250 g e apresenta coloração castanha (Maciel et al., 2016)

Segundo, May (1990), o epicarpo é considerado a parte fibrosa e externa do coco é bastante rija. O mesocarpo é fibroso-farinácea considerada intermediária responsável por 20% a 23% do peso do coco. O epicarpo é a parte lenhosa e rija, acomodam as amêndoas e representam entre 58% e 60% do peso do coco. Já a amêndoas é o menor constituinte do coco babaçu, porém é o constituinte de maior valor comercial, de onde são extraídos os óleos comestíveis e de interesse industrial (Figura 10).

Figura 10. Corte longitudinal do coco babaçu. Componentes: epicarpo(a), mesocarpo (b), endocarpo (c) e amêndoa (d).



Fonte: Maciel et. al (2016)

No Brasil, o óleo de coco babaçu vem sendo usado, quase que exclusivamente, na fabricação de produtos de higiene e limpeza. O seu uso na indústria de alimentos, na fabricação de margarina, aparece como secundária. Existe, no entanto, um grande interesse no desenvolvimento de mercados e novas alternativas para o uso do óleo do babaçu (MACHADO, 2006).

O aproveitamento econômico do babaçu está ligado à extração e aproveitamento do óleo da amêndoa, rejeitando cerca de 90% do fruto, que poderia ser aproveitado com as tecnologias disponíveis, quer como fonte energética quer como matéria prima para indústrias de alimento (TEIXEIRA, 2000). Porém, o aproveitamento total do fruto do babaçu é pouco praticado no Estado do Maranhão.

A composição média do óleo de babaçu é centrada em oito ácidos graxos principais: cáprico, caprílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico e linoleico, dos quais seis são saturados. O óleo de babaçu é classificado como saturado, pois apresenta de 84,4 a 96,6% de ácidos graxos saturados na sua composição (SANTOS, 2007).

O óleo do babaçu é rico em ácido láurico, principal constituinte (Figura 11) e este fato facilita a reação de transesterificação, pois os ésteres láuricos são compostos de cadeias curtas que interagem mais eficaz e efetivamente com o agente transesterificante e com o catalisador, de modo a se obter um produto, biodiesel, de excelentes características físico-químicas, inclusive quando o catalisador é diferente do NaOH, que é o mais utilizado (LIMA et. al, 2007).

Figura 11. Óleo da amêndoa do óleo de babaçu rico em ácido láurico.



Fonte: Autor (2021)

Uma das formas de se valorizar os componentes do coco babaçu é transformá-los em produtos de maior valor comercial. O óleo de babaçu pode ser transesterificado com álcoois específicos para diversas aplicações industriais.

2.8 Planejamento experimental

O planejamento experimental é umas das técnicas, que atualmente, vem sendo usada em grande escala, tanto na indústria como em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento. Por meio desta técnica, pesquisadores podem determinar quais variáveis exercem maior influência em determinado processo e mediante análise destes resultados estratégias podem ser traçadas (MOTGOMERY, 2003).

A utilização do planejamento experimental permite uma redução do número de experimentos ou repetições e melhora a qualidade da informação obtida através dos resultados. Isto significa uma sensível diminuição do trabalho e conseqüentemente do tempo e do custo final. Naturalmente, caberá ao pesquisador investir algum tempo no planejamento do processo e no estudo das variáveis envolvidas, coletando informações na literatura, para que a definição da estratégia de realização dos ensaios possa agregar melhor qualidade aos resultados obtidos (RODRIGUES, 2005). É primordial que os experimentos sejam feitos em ordem aleatória para eliminar fatores indesejáveis que tornem os erros experimentais dependentes e/ou tendenciosos (FISHER, 1971).

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis, é comum codificá-las usando os sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou

interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento (BARROS NETO et al., 2002)

O coeficiente de correlação múltipla ou coeficiente de determinação (R^2) é um parâmetro estatístico que relaciona a variância dos pontos experimentais em relação ao modelo proposto com a variância da própria população de pontos experimentais. Quanto mais próximo de 1 estiver o valor de R^2 entre os valores preditos e os valores experimentais, melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2003).

A metodologia da superfície de resposta é uma coleção de técnicas estatísticas e matemáticas usadas para desenvolver, melhorar e otimizar processos, dimensionar e formular novos produtos e produtos já existentes, amplamente utilizada no mundo industrial, em situações onde se tem diversas variáveis de entrada (chamadas de variáveis independentes) que influenciam uma resposta, como o rendimento ou características de qualidade do produto ou processo (MYERS & MONTGOMERY, 2002).

Com o modelo ajustado, pode-se prosseguir à análise das superfícies de resposta buscando entender melhor a influência e importância dos fatores sobre a resposta. Além disso, elas também podem indicar possíveis caminhos para se otimizar as condições reacionais, o que seria uma segunda etapa, a etapa de deslocamento (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Segundo Perez (2009), através do planejamento fatorial foi analisada a influência na conversão das variáveis do processo de transesterificação, sendo estudados os efeitos da temperatura de reação, concentração de catalisador, nível de agitação e razão molar álcool isoamílico: óleo de mamona. Com os resultados do planejamento foi obtido um modelo codificado de segunda ordem que descreve a conversão em éster em função das variáveis analisadas, utilizando-se este modelo foram geradas as superfícies de resposta para determinar os pontos que fornecem maior conversão. Os melhores resultados foram obtidos a razão molar álcool isoamílico: óleo de mamona igual a 15:1, 1,5% p/p de hidróxido de potássio e temperatura de reação de 65°C tendo sido atingida uma conversão em éster de 93%.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- ✓ Avaliar o uso de álcool isoamílico na reação de transesterificação do óleo babaçu, utilizando catalisador heterogêneo ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$) para obtenção de ésteres.

3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar catalisador heterogêneo a partir da modificação da superfície da Alumina com Óxido de Magnésio na perspectiva de melhorar a atividade catalítica desse material na reação de transesterificação.
- ✓ Caracterizar o catalisador obtido a partir das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva (MEV-EDX) para se ter uma certeza da estrutura e composição do catalisador ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$);
- ✓ Estudar como condições reacionais (temperatura, razão molar e quantidade de catalisador) influenciarão o rendimento da reação de transesterificação de triacilgliceróis do óleo de babaçu com álcool isoamílico para entender como essas variáveis devem aumentar o rendimento;
- ✓ Analisar o produto reacional final a partir da técnica de Cromatografia Gasosa acoplado ao Espectrômetro de Massas (CGMS) a fim de conhecer a parte de seletividade.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão relacionados os equipamentos, reagentes e a descrição dos procedimentos metodológicos executados. Os experimentos foram realizados no Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) assim como a caracterização por Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com Transformada de Fourier Médio (FTIR) e as análises da composição dos ésteres em um Cromatógrafo a Gás (GC-2010) acoplado ao Espectrômetro de Massas (GC-MS - QP2010 Plus). Para a caracterização morfológica do catalisador foram obtidas micrografias num equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura -MEV e Energia Dispersiva De Raios X -EDS (LAMAD – UFMA) e a Difração de Raios X foi realizada no laboratório (CEMAT-UFMA).

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados no presente trabalho estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados

Reagentes	Fórmula	Pureza%	Marca
Nitrato de Magnésio Hexahidratado	Mg (NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	98%	ISO FAR
Hidróxido de Potássio	KOH	99%	ISO FAR
Ácido cítrico Anidro	C ₆ H ₈ O ₇	99,5%	CHEMCO
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	99%	SYNTH
Óxido de Alumínio (Alumina)	Al ₂ O ₃	----	ALUMAR
Álcool isoamílico	C ₅ H ₁₂ O	98,5%	SYNTH
Sulfato de sódio anidro	Na ₂ SO ₄	99%	ISO FAR
Hexano, grau HPLC	C ₆ H ₁₄	98,5%	QUIMEX
Ácido Clorídrico	HCl	37%	QUIMEX
Cloreto de sódio	NaCl	99,5%	ISO FAR
Nonadecanoato de metila	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ COOCH ₃	98,0%	SIGMA

Fonte: Autor (2021)

Os experimentos foram desenvolvidos com óleo de coco babaçu e foi obtido no comércio local da cidade de São Luís, Maranhão.

4.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Equipamentos utilizados

Equipamentos	Fabricante/Modelo
Termômetro	INCOTERM, 156370/11, faixa: 0-300 °C
Chapa de aquecimento com agitação magnética	QUIMIS, Q216-22
Balança analítica	SHIMADZU, modelo AUW 220D
Peneira	A BROZINOX, 140 mesh,
Dispersor ultrassônico	ULTRA TURRAX IKA® T 25 Digital
Forno mufla	FORNITEC, modelo 1200
Difratômetro de raios X	BRUKER, Modelo D* Advanced
Infravermelho com Transformada de Fourier	SHIMADZU, Modelo IRPRESTIGE-21
Microscópio Eletrônico de Varredura	HITACHI TM3
Centrífuga	FANEM, Modelo 206 BL
Reator autoclave	PARR®, modelo 4848
Cromatógrafo gasoso acoplado com espectrômetro de massas (CG-EM)	SHIMADZU, modelo CG-2010 plus
Estufa	QUIMIS, Q-317B32
Viscosímetro	JULABO, tubo capilar Cannon- Fenske n° 75 T 58

Fonte: Autor (2021)

4.3 Síntese do Catalisador

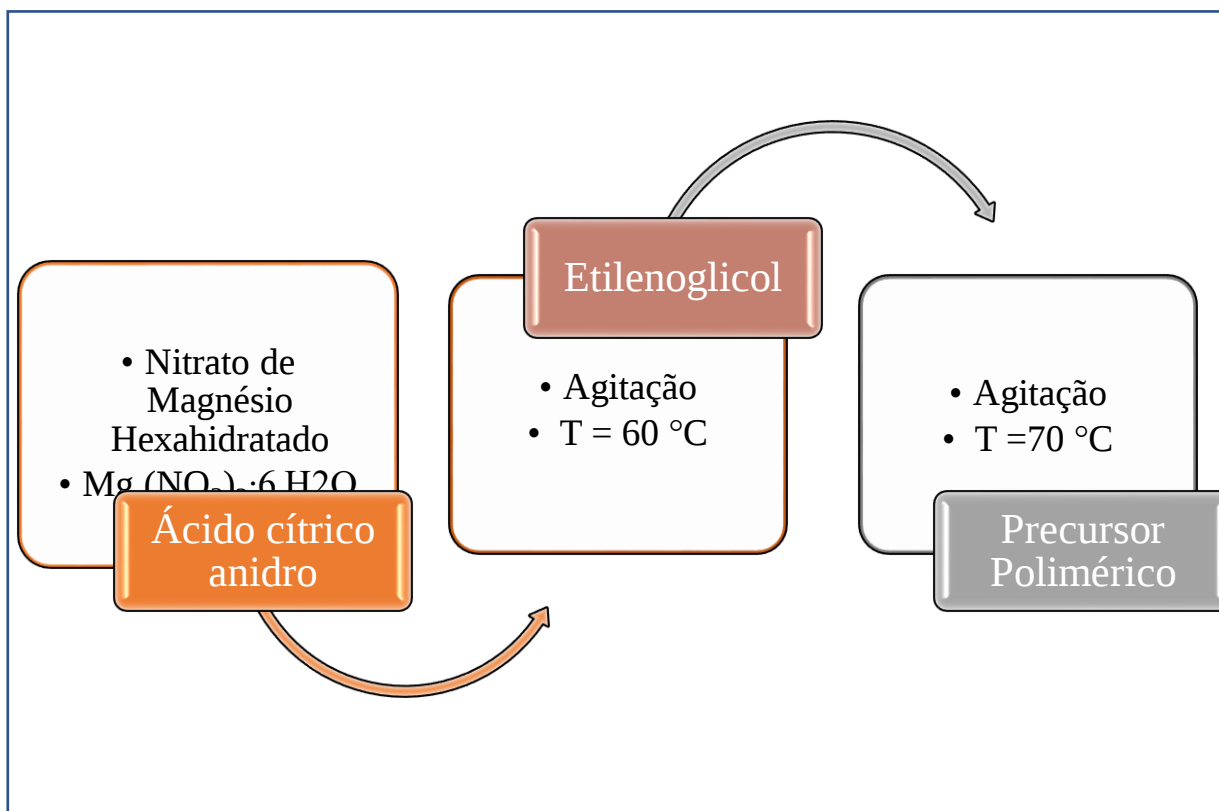
O catalisador heterogêneo foi preparado pela modificação da superfície de alumina comercial com precursor polimérico de Óxido de Magnésio. Esses poliésteres foram obtidos pelo método do precursor polimérico de acordo com o procedimento descrito no trabalho publicado em 2014 por Maciel e co-autores (MACIEL et al., 2014).

4.3.1 Preparo do precursor polimérico de Magnésio

Para a obtenção do precursor polimérico de Óxido de Magnésio (Figura 12), utilizou-se a relação molar [ácido cítrico] / [cátion metálico] 3:1. Determinou-se a massa de 5g de Nitrato de

Magnésio Hexahidratado [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$], esta foi dissolvida em água destilada. Em seguida dissolveu-se o ácido cítrico em água destilada e adicionou-se à solução dos sais sob agitação constante, mantendo-se sob aquecimento até uma temperatura de 65 °C. Após a completa dissolução do ácido, adicionou-se etilenoglicol na proporção de 1:1 em relação ao ácido cítrico. O sistema foi mantido sob a temperatura de 70 °C e agitação constante até a evaporação da água.

Figura 12. Fluxograma de obtenção do precursor polimérico de Magnésio.



Fonte: Autor (2021)

4.3.2 Gravimetria dos precursores poliméricos

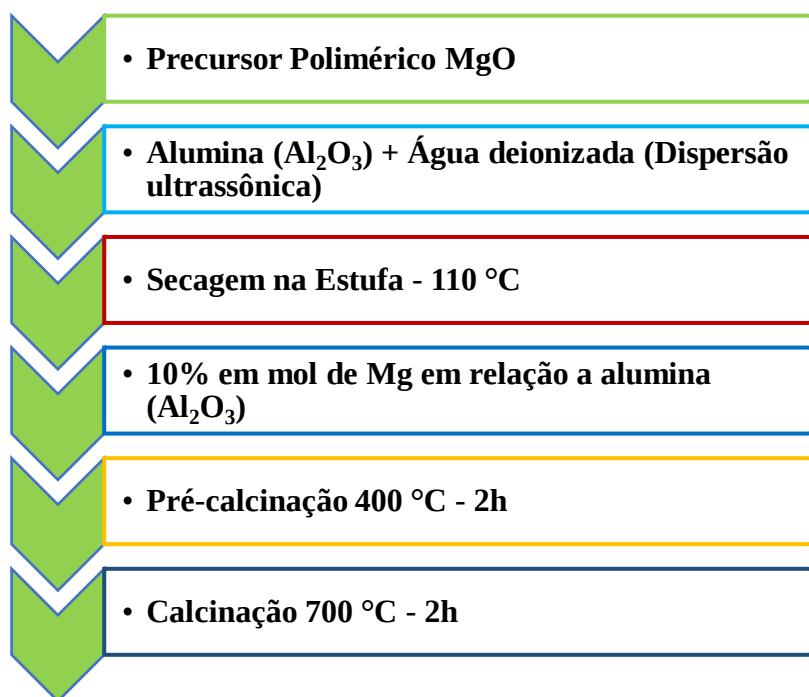
Foram realizadas a quantificação de óxidos metálicos em todos os precursores poliméricos através da gravimetria. Cada resina, foi pesada em 04 cadinhos em balança analítica e levados ao forno mufla EDG por 1 hora a temperatura de 900 °C. Os cadinhos foram retirados e resfriados para determinar a quantidade de óxidos dos metais obtidos por grama dos precursores poliméricos. Foi determinada a quantidade de precursores poliméricos através de cálculos para serem usados na obtenção de catalisadores heterogêneos.

4.3.3 Obtenção dos catalisadores heterogêneos

O catalisador foi obtido seguindo os procedimentos proposto por Maciel e co-autores (MACIEL et al., 2014) a partir do material precursor de óxido de magnésio. O catalisador sólido também foi preparado pelo método de combustão (LULA et. al, 2005). A alumina com subsequente tratamento térmico foi utilizada como suporte e peneirada em peneiras com aberturas 100 e 140 mesh para uma melhor distribuição granulométrica do material para facilitar a modificação superficial.

Para obter o catalisador modificado com Alumina ilustrada na Figura 13, iniciou-se a dispersão ultrassônica da alumina em água deionizada a 7000 rpm por cinco minutos com o dispersor ULTRA TURRAX IKA® T 25 digital, em seguida adicionou-se uma concentração de 10% em mol em relação a alumina, a massa da resina precursora de Magnésio. Após o processo de deposição, secou-se a mistura na estufa a temperatura de 110 °C. O composto foi pré – calcinado a temperatura de 400 °C por 2 horas no forno mufla, onde ocorreu a eliminação da matéria orgânica. Após o resfriamento, o material carbonizado foi desaglomerado no almofariz e submetido à calcinação a 700 °C por 2 horas.

Figura 13. Fluxograma do processo de obtenção do catalisador Alumina/Magnésio



Fonte: Autor (2021)

4.3.4 Caracterização dos catalisadores

Para a caracterização do catalisador foram usadas as técnicas de Microscopia de varredura eletrônica com energia dispersiva de Raios X (MEV - EDS), difração de Raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

4.3.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Para as análises de difração de raios X foi utilizado um equipamento de DRX da BRUKER, Modelo D* Advanced, em configuração θ - 2θ , com diferentes rotinas.

As indexações dos planos cristalográficos foram feitas usando-se o banco de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) e a deconvolução dos picos dos difratogramas foi realizada utilizando o software Origin 9.0.

4.3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Modelo IRPRESTIGE-21, Shimadzu, com dispositivo ATR. As medidas foram efetuadas no intervalo de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ em pastilhas de KBr (Merck, 99,5%) seco, pulverizado e prensado à vácuo para formar discos transparentes.

4.3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

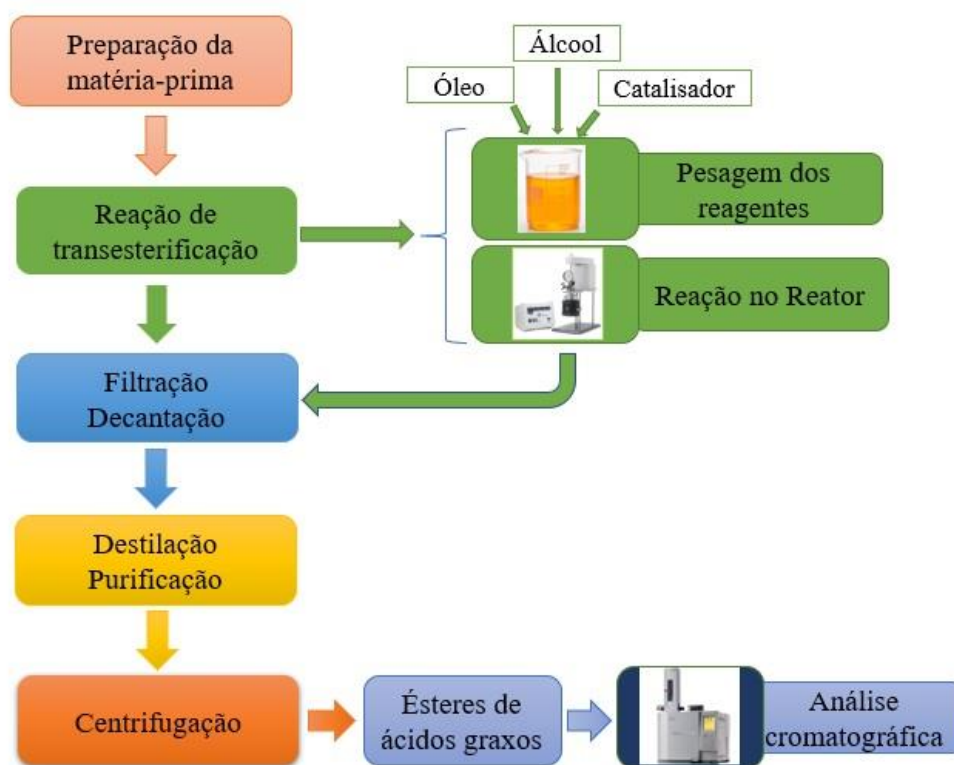
Para caracterização morfológica do catalisador foram obtidas micrografias num equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura HITACHI TM3, equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios X para análise elementar.

4.4 Ensaios catalíticos

4.4.1 Transesterificação do óleo de babaçu via catálise heterogênea (Síntese dos ésteres)

Os catalisadores foram usados em reações de transesterificação de triacilgliceróis do óleo de babaçu (*Attalea sp.*) com álcool isoamílico. Na Figura 14 está representado o fluxograma do processo de obtenção dos ésteres isoamílicos.

Figura 14. Fluxograma do processo de obtenção dos ésteres isoamílicos.

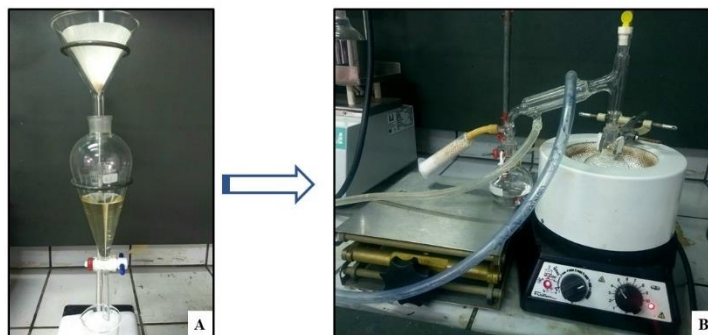


Fonte: Autor (2021)

As reações foram realizadas num reator de 300 mL em aço inox, com controle de aquecimento e agitação da marca Parr, modelo 4561, e controlador Parr, modelo 4848. A mistura reacional (óleo, álcool isoamílico e catalisador) foi mantida sob agitação constante.

Após a reação de transesterificação, o catalisador foi separado do meio reacional por filtração em papel de filtro qualitativo 15 cm (UNIFIL). O filtrado foi então colocado em funil de decantação e mantido em repouso por 24 horas (Figura 15A). Em seguida a mistura passou por um processo de destilação do álcool em excesso (Figura 15B).

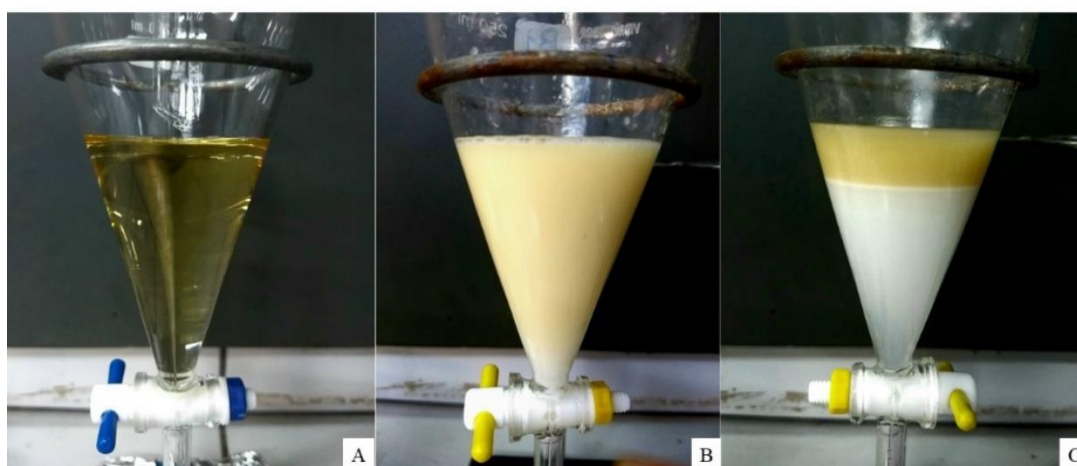
Figura 15. (A) Separação do catalisador da reação. (B) Processo de destilação da reação.



Fonte: Autor (2021)

Após o processo de destilação, as reações foram purificadas como ilustrada na Figura 16. O meio reacional foi submetido a lavagens sucessivas com água destilada. Em cada lavagem, foi utilizado 50 mL de água destilada. A mistura foi deixada em repouso e a fase inferior (água de lavagem) foi descartada e a fase superior levada para estufa a temperatura de 110 °C por 12 horas. Para finalizar a etapa de secagem, foi adicionado ao produto, sulfato de sódio anidro sendo a amostra centrifugada a 3600 rpm por 30 minutos. Transferiu-se a fase superior para um béquer e a mesma foi pesada para posterior quantificação de ésteres.

Figura 16. Processo de purificação do produto da reação. (A) Decantação da reação (B) Purificação da reação (C) Reação em repouso.



Fonte: Autor (2021)

4.4.2 Transesterificação do óleo de babaçu via catálise homogênea

Como parâmetro de formação de ésteres isoamílicos, foi realizada uma reação de transesterificação do óleo de babaçu via catálise homogênea seguindo as condições reacionais utilizadas foram: razão molar óleo/álcool isoamílico 1:9, 16 horas e 1,0 % de KOH. A reação foi realizada num reator de 300 mL em aço inox, com controle de aquecimento e agitação da marca PARR, modelo 4561, e controlador PARR, modelo 4848 sob agitação constante. A reação foi colocada em funil de separação e mantido em repouso por 24 horas. O produto obtido foi purificado, lavado com HCl aquoso (0,5% v/v), depois saturado com solução de NaCl e lavado com água destilada. O sulfato de sódio anidro foi adicionado a mistura para remover o excesso de água, a mesma foi centrifugada a 3600 rpm durante 30 minutos e posteriormente pesado em balança analítica para posterior quantificação de ésteres.

4.5 Preparo da solução do padrão interno

No preparo da solução do padrão interno, colocou-se em um balão volumétrico aproximadamente 0,5 g de Nonadecanoato de metila (10 mg/mL) completando o volume com hexano, grau HPLC. Em seguida, pesou-se 100 mg (0,100g) da amostra em um tubo de ensaio com tampa e adicionou-se 2 mL da solução padrão interno. A solução foi agitada em tubos por 30 segundos e transferiu a solução para vial de 1,5 mL.

4.6 Análise Cromatográfica dos ésteres isoamílicos

Após o processo de transesterificação, as amostras de óleo de coco babaçu Natural e Comercial foram analisadas. As análises da composição dos ésteres foram realizadas em um Cromatógrafo a Gás (GC-2010) acoplado ao Espectrômetro de Massas (GC-MS - QP2010 Plus), ambos SHIMADZU, equipado com auto-injetor AOC-5000, fonte de ionização por Impacto de Elétrons (EI) e filtro de massas quadrupolo. Para a separação dos compostos utilizou-se uma coluna capilar ZB-FFAP (30m x 0,25mm x 0,25µm). O fluxo do gás de arraste (Hélio) foi mantido numa velocidade linear de 37 cm/sec e fluxo da coluna 1,0 mL/min. A programação do forno foi de 100 °C por 2 min com rampa de aquecimento de 10 °C/min até 180 °C e permaneceu por 5 min, sendo aquecido novamente com uma taxa de 5 °C/min até 230 °C, permanecendo até 10 min. A temperatura do injetor e da fonte de íons foram de 250 °C e 200 °C, respectivamente. O modo de injeção Split teve razão de 1/50 com tempo de corrida 35 min.

A quantificação foi realizada por normalização das áreas dos picos, com injeção do padrão interno, aplicando-se a Norma 14103-2011(ANP) e a identificação dos mesmos através da Biblioteca do Equipamento NIST08 (*National Institute of Standards and Technology*).

O cálculo da porcentagem de ésteres da amostra foi realizado por Padrão Interno, a partir da massa da amostra de ésteres e das áreas correspondentes a cada composto e pelo emprego da seguinte equação:

$$\% \text{ Ésteres} = \left(\frac{\sum A - API}{API} \times \frac{CPI \times VPI}{m} \right) \times 100$$

$\sum A$ = Soma das áreas dos componentes majoritários e do padrão interno;

API = Área do padrão interno (Nonadecanoato de Metila);

CPI = Concentração em mg/mL de Nonadecanoato de Metila;

VPI = Volume em mL de Nonadecanoato de Metila;

m = massa em grama da amostra.

4.7 Planejamento experimental

Para o estudo dos parâmetros, foi realizada a otimização estatística da reação de transesterificação do óleo de babaçu sobre o rendimento dos ésteres a partir do Planejamento Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). De acordo com a Tabela 3, as variáveis foram estudadas com três diferentes níveis (-1, 0, +1). Foram selecionadas três variáveis independentes (n=3) que foram razão molar óleo: álcool isoamílico, teor de catalisador e temperatura. O tempo da reação foi mantido por 2 horas. O número de ensaios (2n) foi igual a oito pontos fatoriais, seis pontos axiais e quatro pontos centrais, totalizando 18 ensaios, os quais foram executados em sequência aleatória.

Tabela 3. Variáveis e limites de trabalho definidos para as rotas experimentais

Variáveis	Níveis		
	(-1)	0	(+1)
Razão Molar Óleo: Álcool	1:9	1:12	1:16
Teor de Mg/Al (%)	1	1,5	2
Temperatura (°C)	110	120	130

O planejamento permitiu a obtenção de modelos matemáticos com parâmetros lineares e quadráticos das variáveis estudadas. Os efeitos principais e de interação das variáveis e seus respectivos coeficientes e análise de variância - ANOVA para determinar a validade do modelo e avaliados através da aplicação de Metodologia da Superfície de Resposta (MSR) e outras análises estatísticas foram obtidos no software *Statistica for Windows 10.0*. As diferenças foram consideradas estatisticamente significativas para $p < 0,05$.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química do óleo de coco de babaçu

Os resultados das análises físico-químicas do óleo de babaçu realizados nesse estudo estão ilustrados na Tabela 4 e comparados aos resultados obtidos por Sales et al. (2020) e Carvalho (2011). Neste estudo foram obtidos valores semelhantes as literaturas citadas, exceto o índice de acidez que apresentou 3,1 mg KOH g⁻¹. Segundo Freedman et al. (1984), para se obter a maior conversão de triglicerídeos em ésteres por transesterificação de óleos vegetais a matéria-prima deve apresentar um índice de acidez inferior a 1 mg KOH g⁻¹. Para Sharma e Singh (2009) com relação ao índice de acidez da matéria-prima tem de ser menor que 2 mg KOH g⁻¹ para se obter rendimento satisfatório.

Tabela 4. Análise físico-química do Óleo de coco de babaçu.

Índices	Valores Encontrados	Sales et al. (2020)	Carvalho (2011)
Peso Específico (g/cm ³)	0,918	0,9204	---
Índice de Iodo (gI ₂ /100g)	19,0	---	25
Índice de Saponificação (mg KOHg)	228,0	249,2	238
Índice de Acidez (%)	3,1	0,05	0,65
Índice de Peróxido (mEq/Kg)	3,5	3,22	1,82
Viscosidade (mm ² /s)	30,03	30,63	29,52

Fonte: Autor (2021)

5.2 Perfil dos Ácidos Graxos do Óleo de Babaçu

A análise da composição em ácidos graxos do óleo de babaçu foi determinada pelo percentual de ésteres obtidos pela utilização da técnica de CG-EM. É apresentada na Tabela 5 a composição de ácidos graxos do óleo de babaçu realizado neste estudo e comparado aos resultados obtidos por Sales et al. (2020), Carvalho (2011) e ANVISA (2021). Segundo os resultados obtidos, o óleo de coco babaçu tem composição em ácidos graxos de C8 a C18, com altos teores de ácido láurico, mirístico e oleico. Na Resolução da Instrução Normativa nº 87, de 15 de março de 2021 da ANVISA (BRASIL, 2021), estabelecendo-se o perfil cromatográfico para o óleo de babaçu, onde o ácido láurico (C 12:0) é predominante.

Tabela 5. Composição em ácidos graxos do óleo de coco de babaçu.

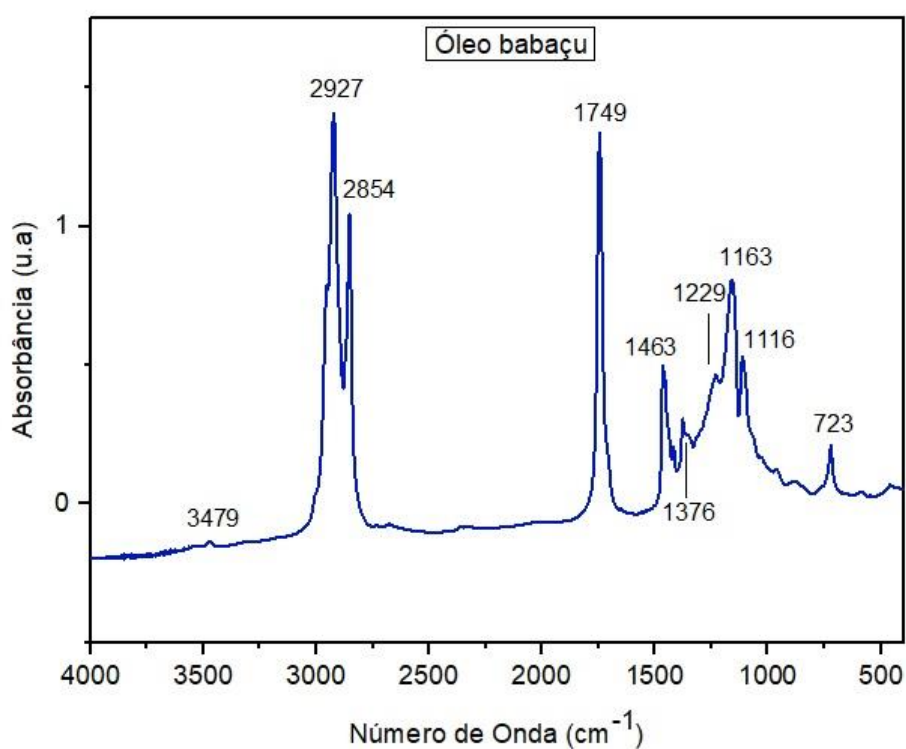
	Estruturas	Ácidos graxos %	Carvalho (2011)	Sales et al. (2020)	ANVISA, 2021
Ácido Caprílico	C8:0	6,2	3,50	2,56	2,6 - 7,3
Ácido Cáprico	C10:0	4,8	4,50	2,26	1,2 - 7,6
Ácido Láurico	C12:0	40,3	44,70	47,61	40,0 - 55,0
Ácido Mirístico	C14:0	15,4	17,50	16,79	11,0 - 27,0
Ácido Palmítico	C16:0	9,7	9,70	8,63	5,2 - 11,0
Ácido Esteárico	C18:0	4,4	3,10	5,90	1,8 - 7,4
Ácido Oleico	C18:1	16,3	15,20	13,81	9,0 - 20,0
Ácido Linoleico	C18:2	2,3	1,80	3,85	1,4 - 6,6

Fonte: Autor (2021)

5.3 Espectroscopia na região do infravermelho do óleo de coco babaçu.

O óleo de coco babaçu foi avaliado nesse trabalho e caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e apresentaram bandas características de ácidos carboxílicos na Figura 17.

Figura 17. Espectro na região do infravermelho do óleo de coco babaçu.

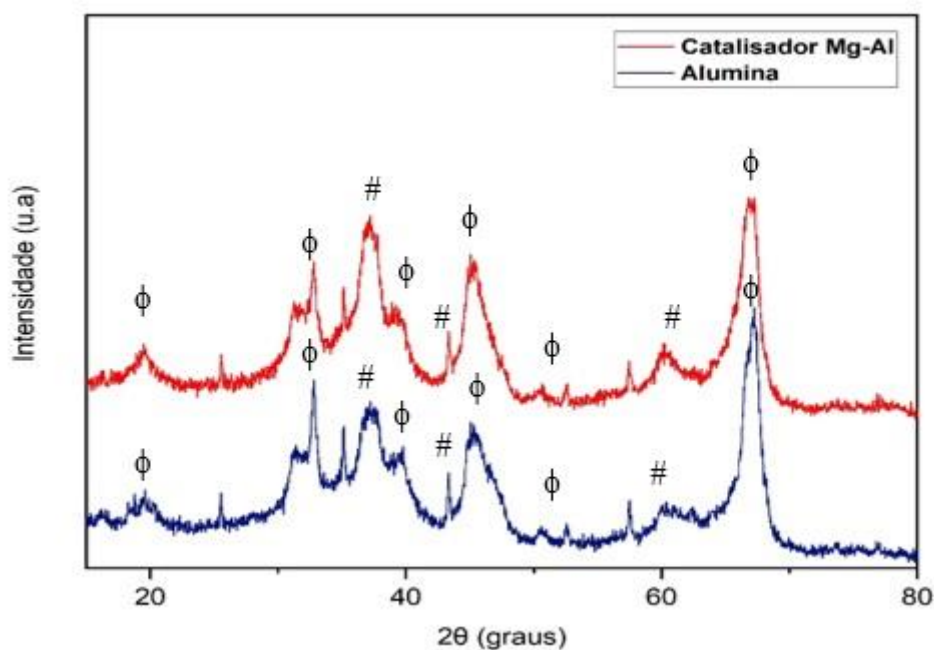


No óleo de babaçu, pode-se destacar banda muito fraca referente à vibração de estiramento da ligação O-H em 3471 cm^{-1} , evidencia baixo teor de umidade. A intensidade forte na região de 2927 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} e 723 cm^{-1} refere-se ao estiramento dos grupamentos C-H do grupo metileno das ligações de hidrocarbonetos presentes nos radicais de triglicerídeos. A absorção intensa em 1749 cm^{-1} é devido ao estiramento do Grupo C=O do grupo carboxila de ácido que é característica dos ésteres.

5.4 Caracterização do Catalisador

Os resultados da difração de raios X, ilustrados na Figura 18, mostram que o suporte alumina é principalmente composto pelas estruturas romboédrica, #, (ficha JCPDS N° 01-075-0782) e monoclinica, ϕ , (ficha JCPDS N° 00-035-0121). Não foram observadas fases cristalinas de magnésio.

Figura 18. Difrátogramas de raios X para alumina pura (Alumina) e modificada (catalisador Mg-Al).



Fonte: Autor (2021)

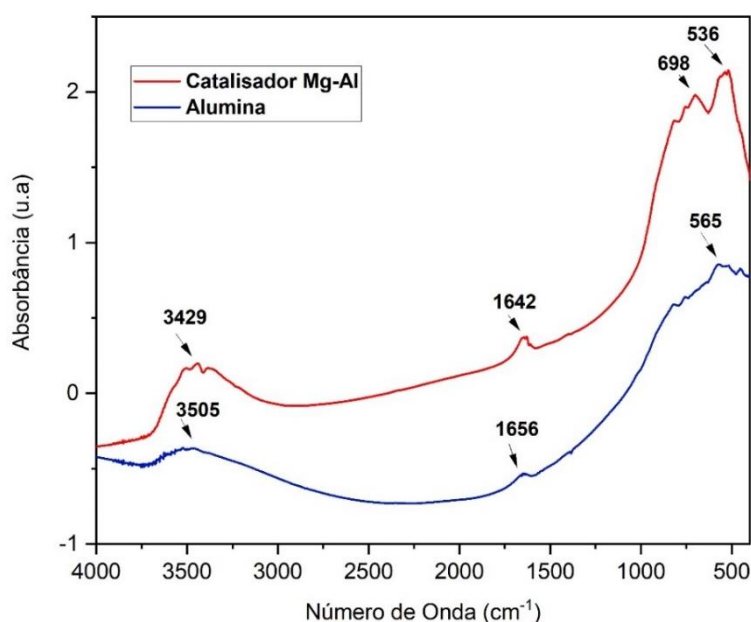
Na Figura 19 são observados os espectros de infravermelho do catalisador Alumina modificada com 10% em mol de Magnésio (a) e Alumina antes de ser modificada (b).

O modo vibracional que abrange a região entre 3429 cm^{-1} é atribuído as vibrações do estiramento O-H oriunda das fases hidróxidos presentes nos catalisadores modificados com

magnésio. O segundo modo vibracional verificado na Figura 19, representa uma interação caracterizando a modificação estrutural com o óxido de magnésio, pois este tem uma absorbância entre 1642 cm^{-1} , ambos vistos no catalisador antes e depois da modificação com o metal (PAVIA et. al,2010).

Na região compreendida entre $536\text{--}698\text{ cm}^{-1}$, temos as vibrações atribuídas às ligações entre o metal e o oxigênio Al– O, e também há um desdobramento nessa mesma faixa devido às ligações Al– O – Al decorrente da interação com o óxido (Mg). Observa-se que espectro de infravermelho da alumina há algumas bandas de absorção abaixo de 700 cm^{-1} , este evento é intensificado no espectro do catalisador, o que sugere que nessa nesses comprimentos de onda há absorção característica da interação do Al com O, intensificado com o óxido de magnésio.

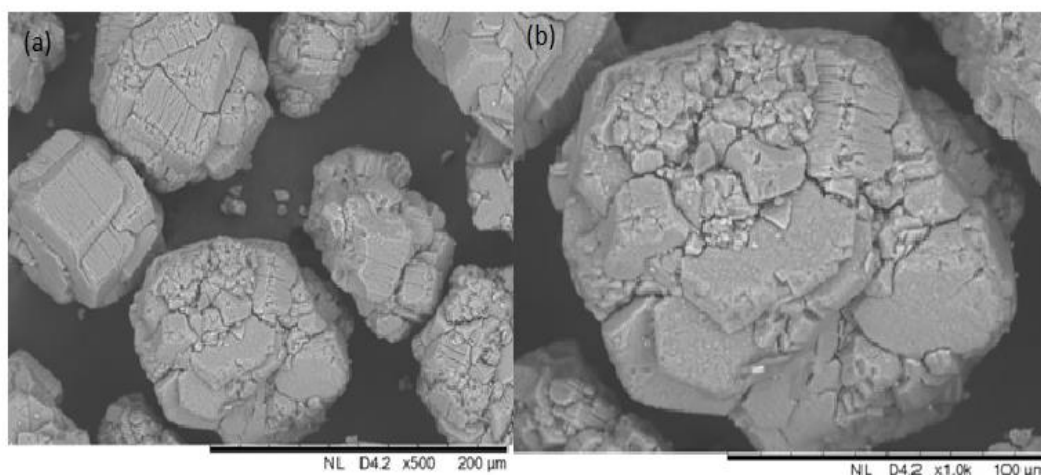
Figura 19. Espectro de FTIR (a) alumina modificada com Magnésio (b) Alumina.



Fonte: Autor (2021)

Com o objetivo de visualizar a modificação na superfície da alumina, utilizada como suporte para obtenção do catalisador, obteve-se as micrografias de MEV antes e depois da impregnação com o metal. A micrografia da alumina, observada na Figura 20, apresenta distinção variada em sua morfologia, é composta por aglomerados de grãos porosos, algumas áreas são mais ricas em fissuras enquanto que em outras regiões apresentam uma estrutura mais plana com fissuras ou poros.

Figura 20. Micrografia de MEV da Alumina (A) ampliação de 500x e escala de 200 micro, (B) ampliação de 1000x e escala de 100 micro.

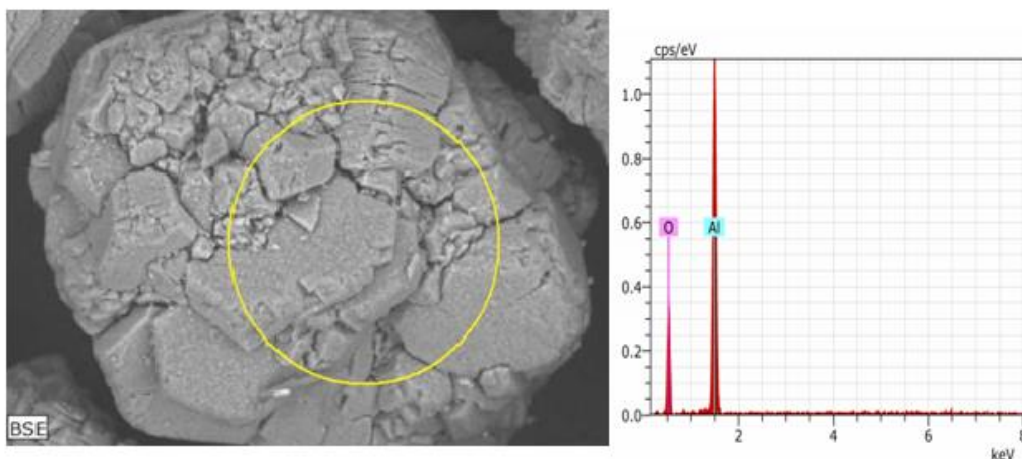


Fonte: Autor (2021)

Na Figura 20 (a) a imagem da superfície da alumina teve um aumento de 500 vezes, uma observação ampla no que tange à uniformidade dos aglomerados entre si, que estão na ordem de grandeza de 200 μm . Nas Figura 20 (b) observa-se melhor a superfície do aglomerado de partículas. A superfície possui áreas irregulares com fissuras em sua estrutura e a grandeza é de 100 μm .

A identificação destas partículas foi feita utilizando a técnica de EDS na área detalhada do material (Figura 21), que confirmou por meio da composição química qualitativa que as partículas dispersas são de alumina.

Figura 21. Micrografia de MEV da Alumina e EDS da Alumina nesse ponto da micrografia.

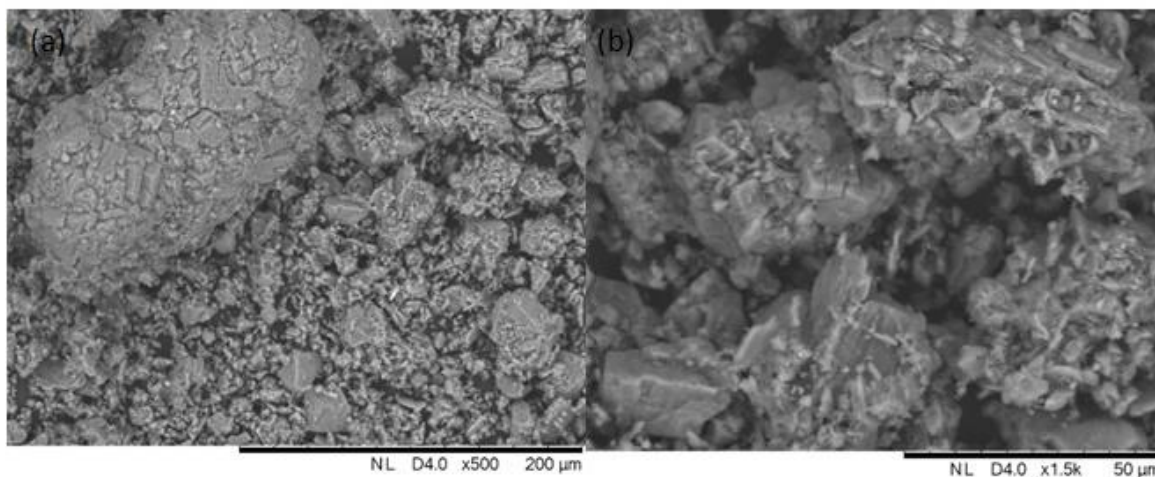


Fonte: Autor (2021)

A partir das micrografias do catalisador modificado com magnésio Mg-Al (Figura 22), com aumento de 1500 vezes, foi possível detectar a formação de pequenas partículas

depositadas no suporte. Supõe-se que esses aglomerados são regiões mais ricas em magnésio na superfície.

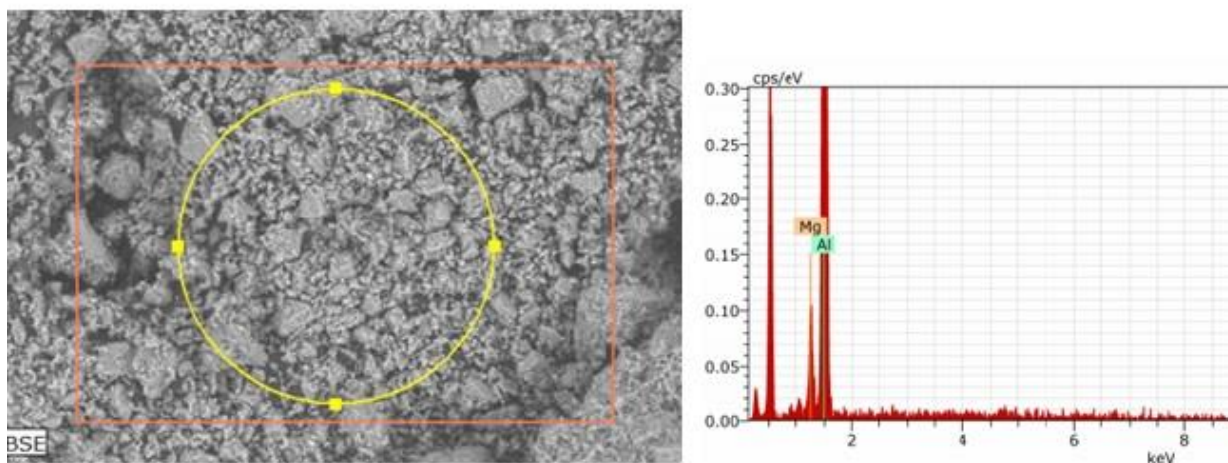
Figura 22. Micrografia de MEV do catalisador de alumina modificado com magnésio (a) ampliação de 500x e escala de 200 micro, (b) ampliação de 1500x e escala de 50 micro.



Fonte: Autor (2021)

A identificação das partículas de magnésio foi feita utilizando a técnica de EDS na área detalhada do material, como observa-se na Figura 23. A análise confirmou por meio da composição química elemental qualitativa que as partículas dispersas se constituem de Alumínio, Oxigênio e Magnésio.

Figura 23. Micrografia de MEV do catalisador de alumina modificado com óxido de magnésio.



Fonte: Autor (2021)

5.5 Planejamento experimental fatorial

Para estudar as variáveis relevantes na reação de transesterificação do óleo de babaçu, utilizou-se planejamento fatorial 2^3 com 4 pontos centrais e 6 pontos axiais. A Tabela 6 ilustra as condições das variáveis e os resultados obtidos com suas respectivas conversões dos ésteres, considerada como variável dependente.

Tabela 6. Matriz de planejamento fatorial 2^3 com quatro pontos centrais.

Variáveis Independentes							Variável dependente (Rendimento)
Ensaio	Codificadas			Reais			Teor de ésteres
	X ₁	X ₂	X ₃	Temperatura (°C)	Catalisador (%)	Razão Molar	
1	1	1	1	130	2	01:16	24,4
2	-1	1	-1	110	2	01:09	21,2
3	1	-1	-1	130	1	01:09	23,8
4	1,68	0	0	137	1,5	01:12	24,6
5	0	0	1,68	120	1,5	01:23	22,1
6	-1	-1	1	110	1	01:16	25,2
7	0	-1,68	0	120	0,66	01:12	25,1
8	1	-1	1	130	1	01:16	23,6
9	-1	1	1	110	2	01:16	24,7
10	0	1,68	0	120	2,34	01:12	27,1
11	-1	-1	-1	110	1	01:09	26,5
12	0	0	-1,68	120	1,5	01:08	26,1
13	-1,68	0	0	103	1,5	01:12	24,9
14	1	1	-1	130	2	01:09	26,2
15 P.C*	0	0	0	120	1,5	01:12	24,5
16 P.C*	0	0	0	120	1,5	01:12	26,5
17 P.C*	0	0	0	120	1,5	01:12	27,9
18 P.C*	0	0	0	120	1,5	01:12	27,9

P.C* = Ponto Central

Dezoito experimentos resultaram em conversões na faixa de 21-27,9 %, inclusive os experimentos do ponto central. De maneira semelhante ao trabalho de Brandão et. al (2015),

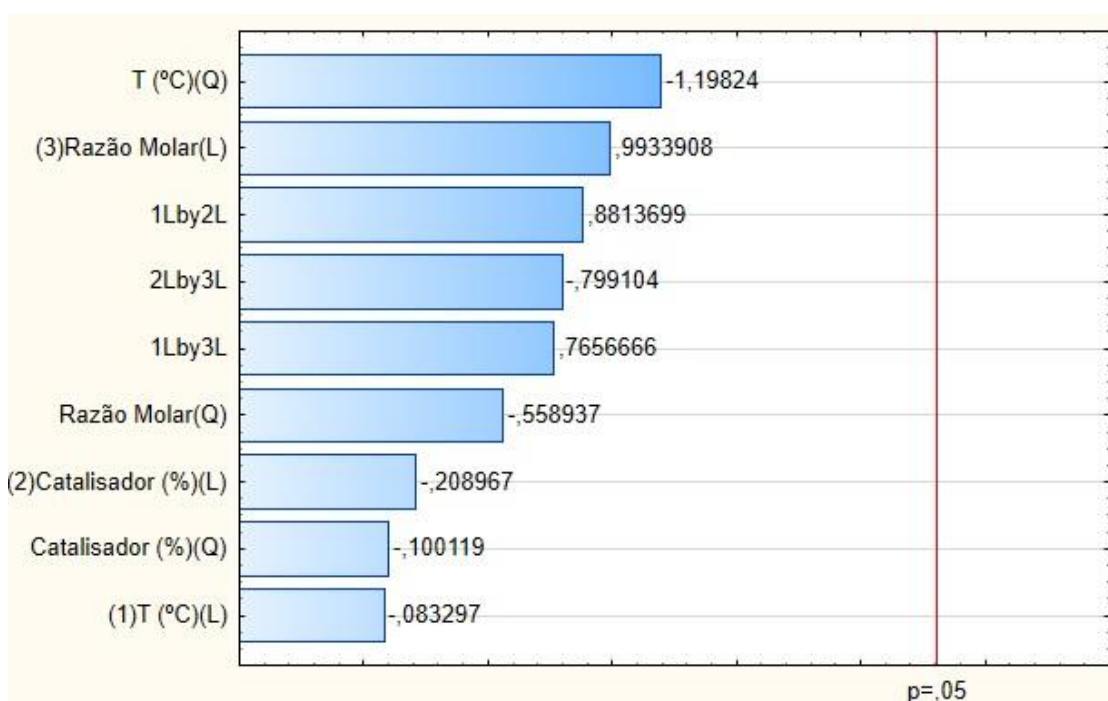
houve a dificuldade de conversão do óleo vegetal em virtude de impedimento estérico da cadeia longa ramificada (álcool isoamílico), cuja barreira não foi rompida pelos catalisadores citrato de potássio e tereftalato de potássio, com baixa conversão, inferior a 20% para o catalisador alcalino KOH e rendimento de 42% para o ácido p-toluenossulfônico.

Segundo os autores Macedo e Nogueira (2004), a transesterificação etílica é significativamente mais complexa do que a metílica, pois, com o aumento da cadeia carbônica do álcool utilizado, maior o impedimento espacial do álcool com o triglicerídeo.

Não foi verificado durante o processo da reação de transesterificação com álcool isoamílico a separação de fases (éster e glicerina). No trabalho de Brandão et. al (2015), quando a conversão do óleo de soja foi verificada ocorreu a dificuldade de separação da glicerina formada durante o processo em virtude da solubilidade desta em álcool isoamílico, que foi utilizado em excesso (9:1), para deslocar o equilíbrio da reação.

O efeito individual dos fatores experimentais e de suas interações sobre a conversão de ésteres foi avaliada estatisticamente com o auxílio do software *Statistica for Windows 10.0*. Inicialmente, o efeito das variáveis foi avaliado pela análise do gráfico de Pareto (Figura 24), que ilustra os fatores experimentais e a interpretação é realizada seguindo o nível de significância $p = 0,05$. Considera-se os valores como estatisticamente significativos por um grau de confiança de 95%.

Figura 24. Gráfico de Pareto das variáveis da reação de transesterificação para otimização da síntese dos ésteres.



O gráfico de Pareto (Figura 24) mostra a estimativa dos efeitos lineares, quadráticos e a interação das variáveis independentes e demonstra que nenhuma das variáveis teve influência significativa na reação de transesterificação, considerando o intervalo de confiança de 95%. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha que corresponde ao valor de $p = 0,05$. As barras não ultrapassam a linha de referência que mede quais são os efeitos significativos.

A Análise de Variância (ANOVA) é um dos métodos mais utilizados para avaliar os testes de significância e a qualidade do ajuste de um modelo, apresentada na Tabela 7. A partir da análise dos resultados observa-se que, para um intervalo de confiança de 95%, as variáveis e a interação entre as variáveis não apresentaram resultado significativo pois o valor (p-valor) encontrado foi maior do que 0,05.

Tabela 7. Análise de Variância (ANOVA) do modelo de teor de ésteres isoamílicos do óleo de babaçu.

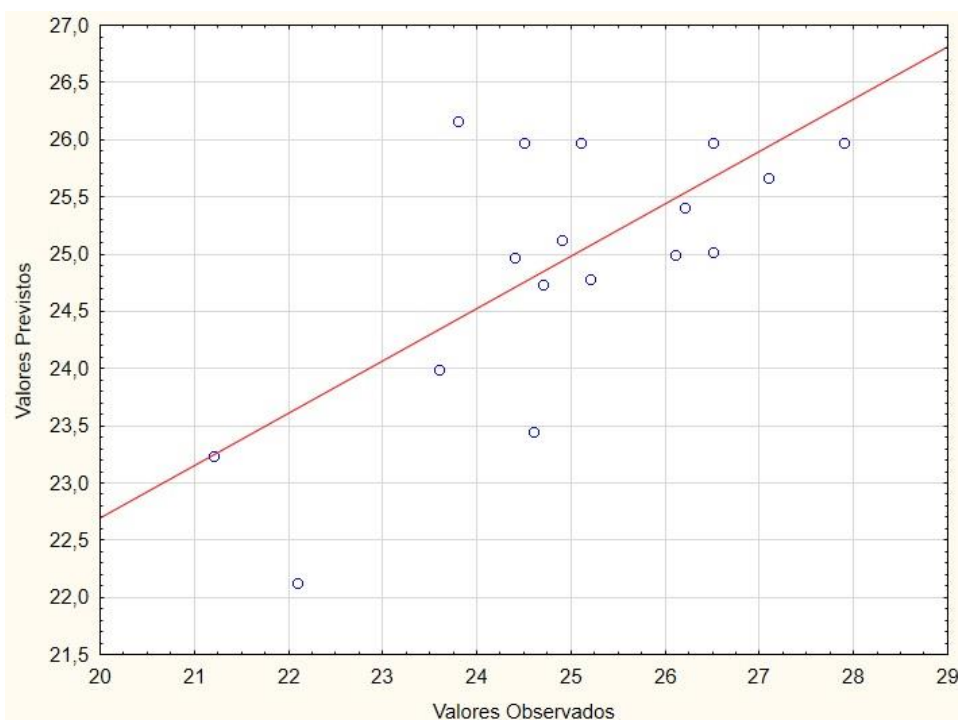
Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p
Efeitos Principais					
1: Temperatura (L)	0,02215	1	0,022155	0,006938	0,935662
Temperatura (Q)	4,58447	1	4,584474	1,435772	0,265115
2: Catalisador (L)	0,13943	1	0,139432	0,043667	0,839696
Catalisador (Q)	0,03201	1	0,032007	0,010024	0,922713
3: Razão Molar (L)	3,15097	1	3,150971	0,986825	0,349612
Razão Molar (Q)	0,99754	1	0,997540	0,312411	0,591502
Efeitos Interação					
1L by 2L	2,48039	1	2,480393	0,776813	0,403820
1L by 3L	1,87190	1	1,871904	0,586245	0,465862
2L by 3L	2,03897	1	2,038969	0,638567	0,447304
Erro Puro	25,54431	8	3,193039		
Total	47,13611	17			
R ²	0,45807				

O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,45807 isto significa que 45,80 % das variações são explicadas pelo modelo ajustado. O valor do coeficiente de correlação é baixo e prevê que o ajuste não é satisfatório. Dessa forma, os coeficientes obtidos não devem ser utilizados para o ajuste, o que indica que uma faixa diferente de níveis deve ser escolhida para os efeitos, possibilitando assim atingir uma melhor conversão e viabilizar o processo.

O valor obtido do coeficiente de determinação foi próximo ao encontrado no trabalho de Sousa (2008), $R^2 = 0,50$, considerando que o valor está muito distante de 1 e sugerindo que o modelo não se ajustará aos dados experimentais.

A distribuição dos resíduos conforme ilustra a Figura 25, o gráfico valor observado versus valor previsto pelo modelo é outra forma de analisarmos a qualidade do ajuste do modelo estudado. Visto que os valores previstos versus valores observados estão próximos da reta vermelha e os desvios entre eles estão distribuídos normalmente, ou seja, desvios positivos e negativos estão na mesma proporção. Observa-se que os resíduos são pequenos, indicando que o sistema se adequou à modelagem. Com isso, pode-se afirmar que os resíduos não apresentaram um comportamento sistemático, indicando que é um bom modelo. O valor do coeficiente de determinação (R^2), 45,80 %, indicando que a regressão é significativa.

Figura 25. Gráfico dos resíduos das variáveis da reação de transesterificação para otimização da síntese dos ésteres.



Foram construídos os gráficos de Superfície de Resposta em termos do teor de ésteres que permitem a definição das condições mais adequadas que maximizem o rendimento. A inclinação da curva permite a avaliação do efeito da variável sobre o efeito do teor de ésteres isoamílicos obtidos na reação de transesterificação do óleo de babaçu utilizando o catalisador Magnésio/Alumina.

Segundo Paiva (2015), os gráficos de superfície de resposta são úteis do ponto de vista empírico e, num primeiro momento, indicam a tendência da reação diante da variação dos fatores controláveis, podendo também ser utilizados para confrontar modelos teóricos e empíricos.

A superfície de resposta e a curva de contorno obtidas nas (Figuras 26 e 27) mostram que os valores máximos da conversão de ésteres isoamílicos são obtidos em valor maior de razão molar e temperatura em torno de 115 °C – 133 °C. No trabalho de Verma, Sharma e Dwivedi (2016) foi verificado bom rendimento com valores menores de temperatura e razão molar óleo:álcool. Aplicaram a metodologia de superfície de resposta na reação de transesterificação do óleo karanja utilizando o 2- propanol, 1- butanol e pentanol e verificaram que o maior rendimento para 1-butanol foi de 76, 4% (razão molar óleo:álcool 1:6 e temperatura 80 °C), para o 1-pentanol de 73,13% (razão molar óleo:álcool 1:6 e temperatura 80 °C) e 2 - propanol foi de 56,86% (razão molar óleo:álcool 1:10,5 e temperatura 65 °C).

Figura 26. Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do óleo de babaçu em função da Razão Molar e Temperatura (°C).

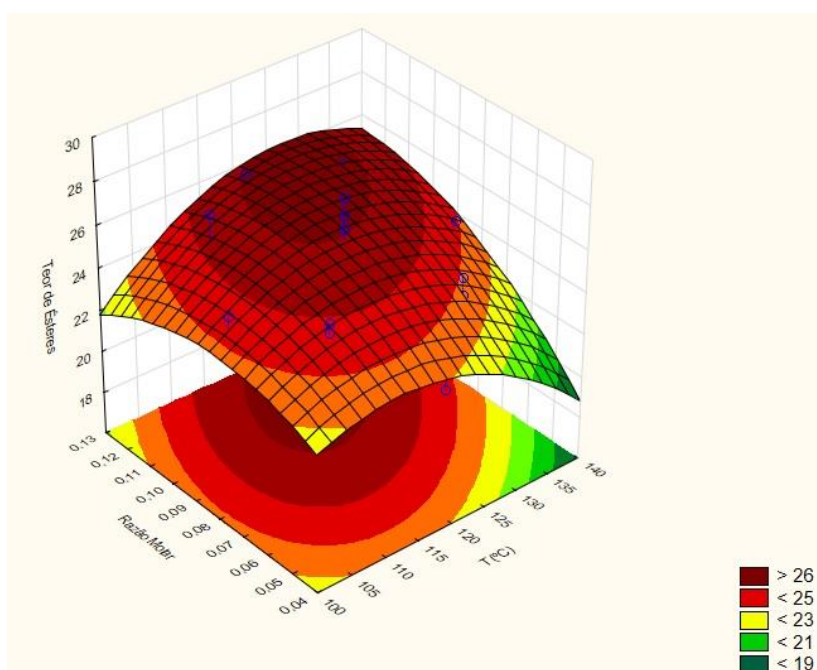
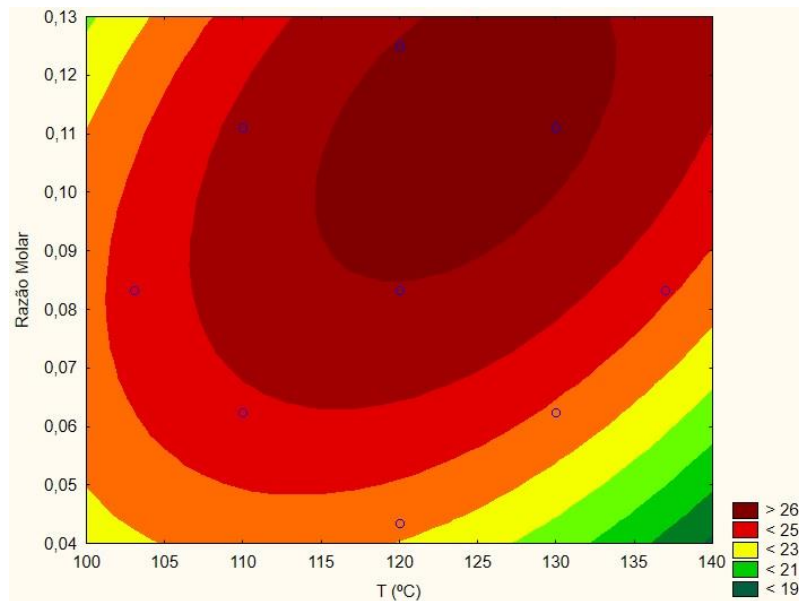


Figura 27. Curva de Contorno do rendimento da transesterificação do óleo de babaçu em função da Razão Molar e Temperatura ($^{\circ}\text{C}$).



As Figuras 28 e 29 representam a curva e superfície de resposta e mostram que as maiores conversões de ésteres são obtidas a uma maior faixa de razão molar óleo:álcool isoamílico e baixa concentração de catalisador.

Figura 28. Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do óleo de babaçu em função da Razão Molar e Catalisador (%).

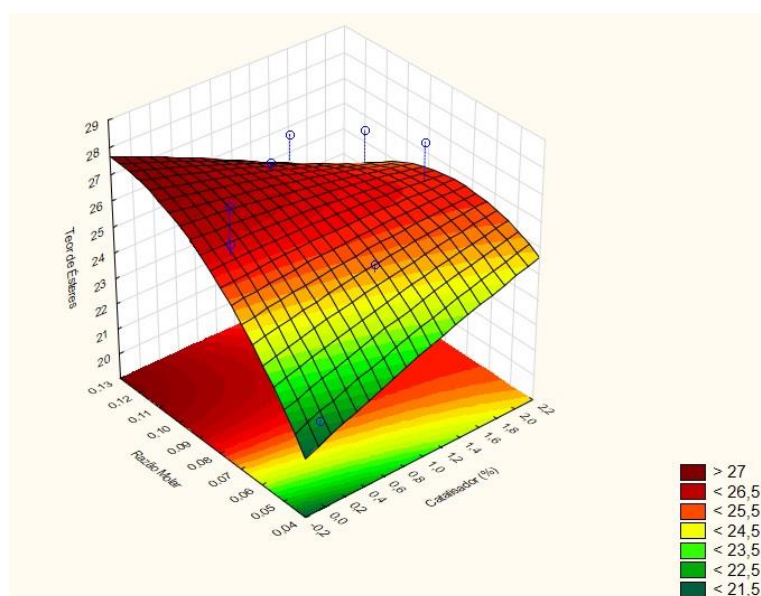
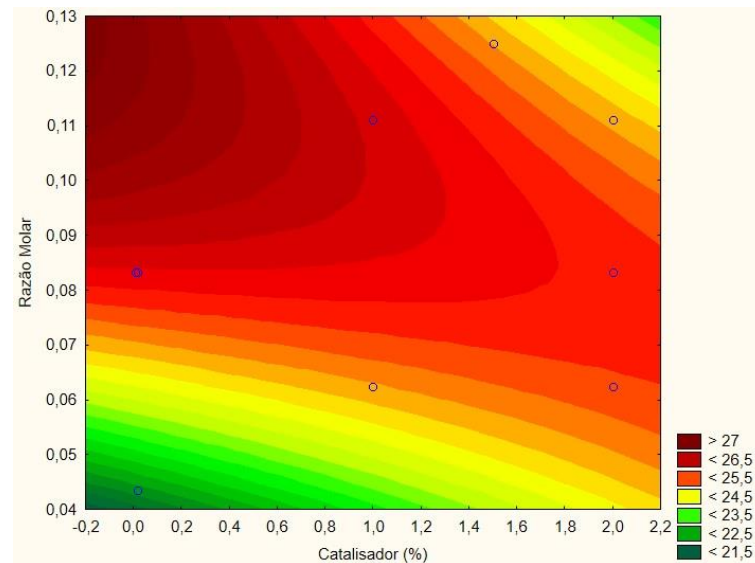


Figura 29. Curva de Contorno do rendimento da transesterificação do óleo de babaçu em função da Razão Molar e Catalisador (%).



Saka e Lee (2010), estudaram razões molares entre 3: 1 e 15: 1 na transesterificação de óleo de Cynara usando etanol. As relações molares entre 9: 1 e 12: 1 deram os melhores resultados. Além disso, foi observada reação incompleta para razões molares abaixo de 6: 1. E para uma razão molar de 15: 1, a separação do glicerol foi complicada e o rendimento aparente do biodiesel foi reduzido porque uma fração do glicerol permaneceu na fase de biodiesel. Por esse motivo, a razão molar de 9: 1 parece ser a mais adequada. De acordo com Sousa (2008), na concentração de catalisador maior, não ocorreu a separação da fase glicerina, devido ao excesso de álcool ser muito elevado favorecendo a dissolução da glicerina na fase éster.

Figura 30. Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do óleo de babaçu em função do Catalisador (%) e Temperatura (°C).

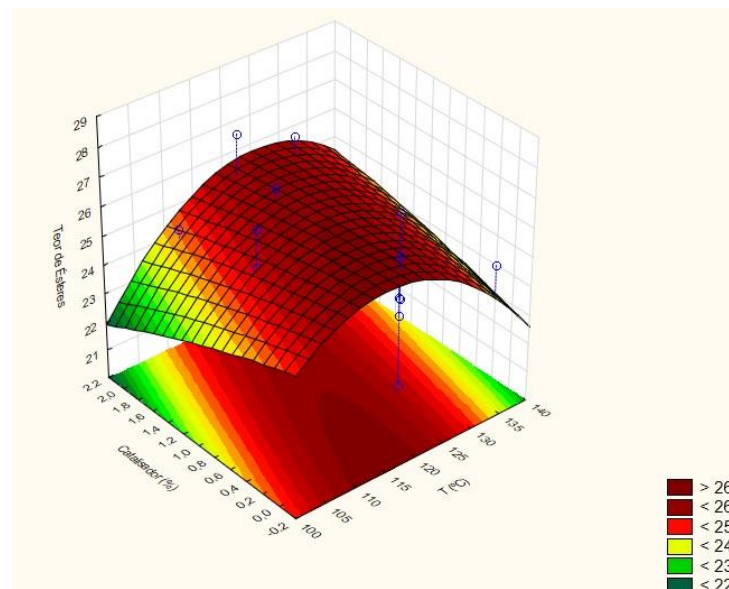
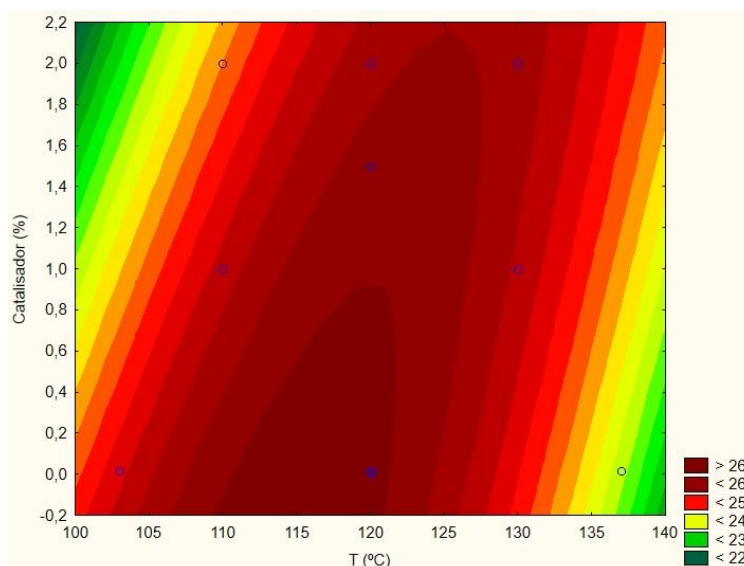


Figura 31. Curva de Contorno do rendimento da transesterificação do óleo de babaçu em função do Catalisador (%) e Temperatura (°C).



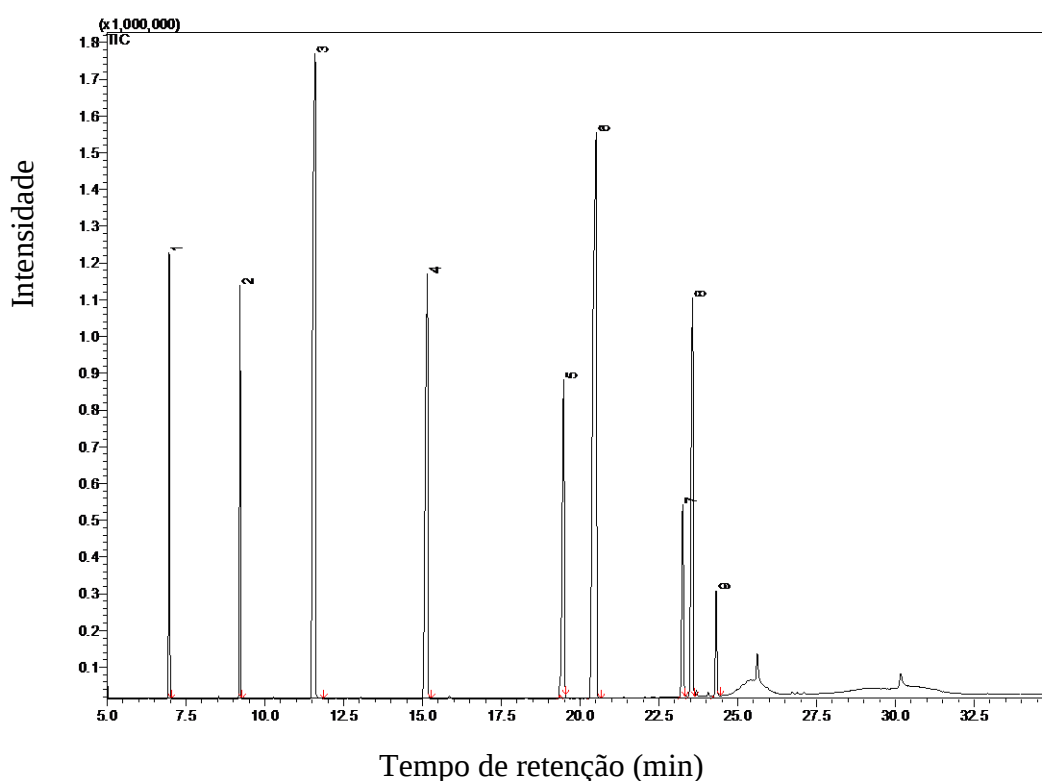
De acordo com os resultados nas Figuras 30 e 31, observou-se que os valores de rendimento são maiores quando se utiliza a concentração de catalisador abaixo de 0,8 % e temperatura na faixa de 110 °C – 120 °C. Os autores Likozar e Levec (2014) apresentaram resultados estatisticamente satisfatórios quando realizaram a reação de transesterificação dos óleos de canola, palma, amendoim, soja e girassol utilizando como álcool o metanol, etanol, isopropanol, butanol e terc-butanol para produzir biodiesel, utilizando hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, como catalisador na quantidade de 0,8g para 100g de óleo e temperaturas 40, 50 e 60 °C. O rendimento da reação para o óleo de soja com hidróxido de potássio foram: metanol (89,7%), etanol (83,7%), isopropanol (86%), butanol (80,2%) e terc-butanol (99,9%).

Em anexos estão os cromatogramas das dezoito reações do planejamento experimental. Observa-se que não houve a conversão de todos os ésteres de ácidos graxos da reação de transesterificação do óleo de coco babaçu com álcool isoamílico utilizando Mg/Al. É importante destacar que em todas as reações houve a conversão do ácido graxo majoritário, ácido láurico (laurato de isoamila) que de acordo com a literatura confirma que por ser o principal constituinte do óleo babaçu e um composto de cadeia curta interage mais eficaz e efetivamente com o agente transesterificante e com o catalisador, facilitando assim a reação.

Foi realizado uma reação que serviu como um parâmetro na obtenção de ésteres isoamílicos da reação de transesterificação do óleo de babaçu com álcool isoamílico via catálise básica (KOH) nas seguintes condições reacionais: temperatura de 180 °C, razão molar óleo: álcool 1:9, concentração de catalisador 1% em massa e 2 h de reação. A Figura 32, ilustra o

cromatograma que demonstra o perfil cromatográfico dos ésteres isoamílicos. Os picos com exceção do pico 6 (Padrão interno – Nonadecanoato de metila) estão associados aos ésteres isoamílicos da reação. O teor de éster calculado segundo a Norma 14103-2011(ANP) e a identificação através da Biblioteca do Equipamento NIST08 (*National Institute of Standards and Technology*) para essa reação foi 76,8%.

Figura 32. Cromatograma da síntese dos ésteres isoamílicos do óleo de babaçu na presença do catalisador KOH.



Conforme a Tabela 8 observou-se que os ésteres isoamílicos que contém em maior quantidade são Laurato (C12:0) 22,77%, Miristato C14:0) 13,73% e Oleato (C18:1) 10,82 % e em menor quantidade Caprilato (C8:0) 5,76%, Caprato (C10:0) 5,31%, Palmitato (C16:0) 8,41%, Estearato (C18:0) 4,21%. Os testes de validação foram satisfatórios e garantiram a viabilidade da aplicação dos métodos estabelecidos para quantificação dos produtos das reações de transesterificação usando álcool isoamílico. Comparado aos resultados das reações do planejamento experimental via catálise heterogênea desenvolvido neste trabalho, nessa reação de catálise homogênea comprova que houve um maior rendimento de ésteres isoamílicos. No trabalho de Tebas et al. (2020) o estudo da reação de transesterificação do óleo de babaçu com álcool isoamílico utilizando catalisador KOH, obteve 94% de conversão em ésteres nas condições de reação a 25 °C, 1h e relação óleo:álcool de 1:10.

Tabela 8. Ésteres majoritários identificados na síntese dos ésteres isoamílicos do óleo de babaçu utilizando como catalisador KOH.

PICOS	ÉSTER	RT (min)	%ÁREA
1	Caprilato de Isoamila	6,966	5,76
2	Decanoato de Isoamila	9,212	5,31
3	Laurato de Isoamila	11,594	22,77
4	Miristato de Isoamila	15,154	13,73
5	Palmitato de Isoamila	19,472	8,41
7	Estearato de Isoamila	23,252	4,21
8	Oleato de Isoamila	23,565	10,82

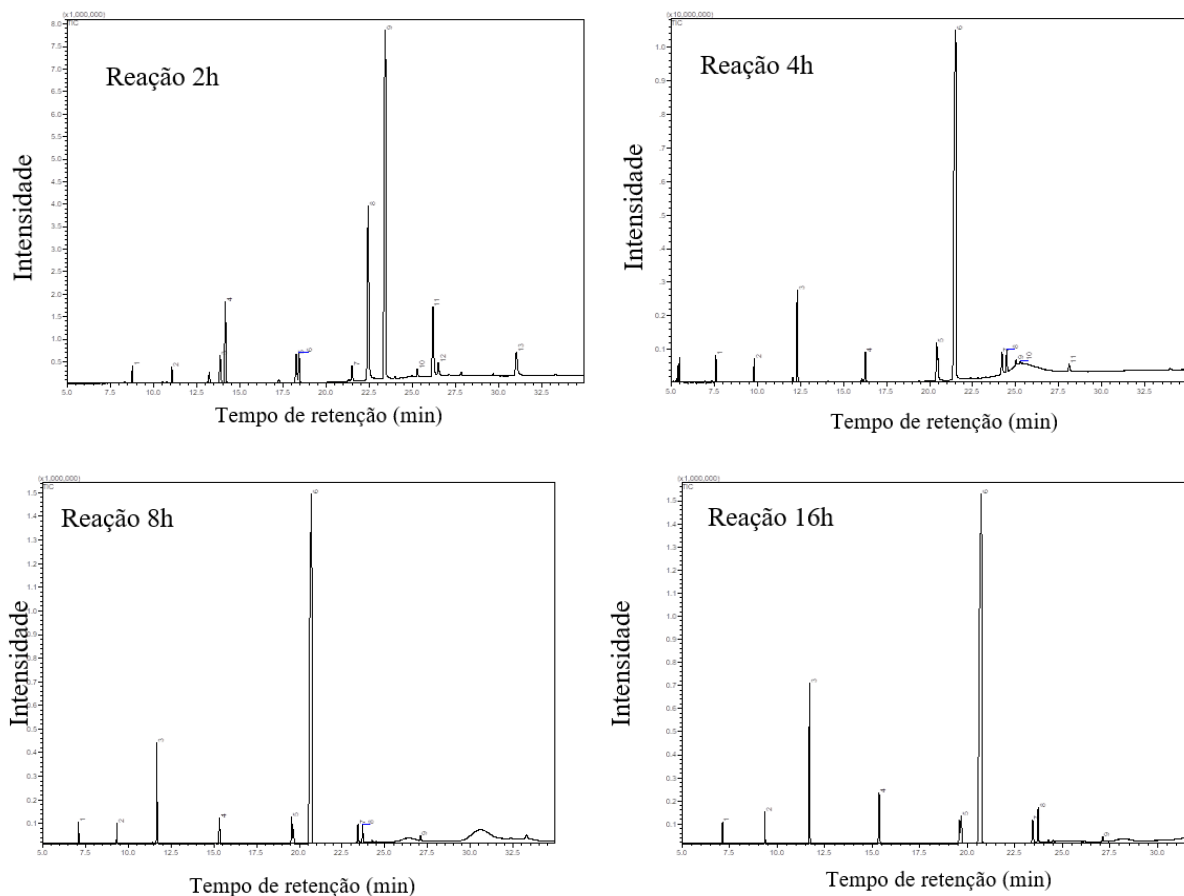
Experimentos complementares foram conduzidos para melhor compreender o estudo da conversão de ésteres em diferentes temperaturas (110 °C, 130 °C e 180 °C) e tempos de reação (2h, 4h, 8h e 16h) de transesterificação do óleo de coco babaçu com álcool isoamílico e catalisador Mg/Al, para investigar se essas variáveis influenciaram no rendimento da reação, embora no planejamento experimental não se variou tempos de reação e a temperatura de 180 °C.

Tabela 9. Conversão de ésteres isoamílicos para diferentes tempos de reação a temperatura de 130 °C.

Ensaio	Conversão em ésteres isoamílicos (%)
130 °C/ R.M 1:9/ 1% Cat. / 2h	23,8
130 °C/ R.M 1:9/ 1% Cat. / 4h	25,8
130 °C/ R.M 1:9/ 1% Cat. / 8h	25,2
130 °C/ R.M 1:9/ 1% Cat. / 16h	27,1

A conversão de ésteres isoamílicos foi analisada nas seguintes condições reacionais: temperatura de 130°C, razão molar óleo: álcool 1:9 e concentração de catalisador 1%, nos tempos de 2 horas, 4 horas, 8 horas e 16 horas, como demonstrado na Tabela 9 e Figura 33. Observou-se que com o aumento do tempo reacional, praticamente não alterou (aumento cerca de 3,3%) a conversão de ésteres nas condições estudadas.

Figura 33. Conversão de ésteres isoamílicos para diferentes tempos de reação a temperatura de 130 °C.



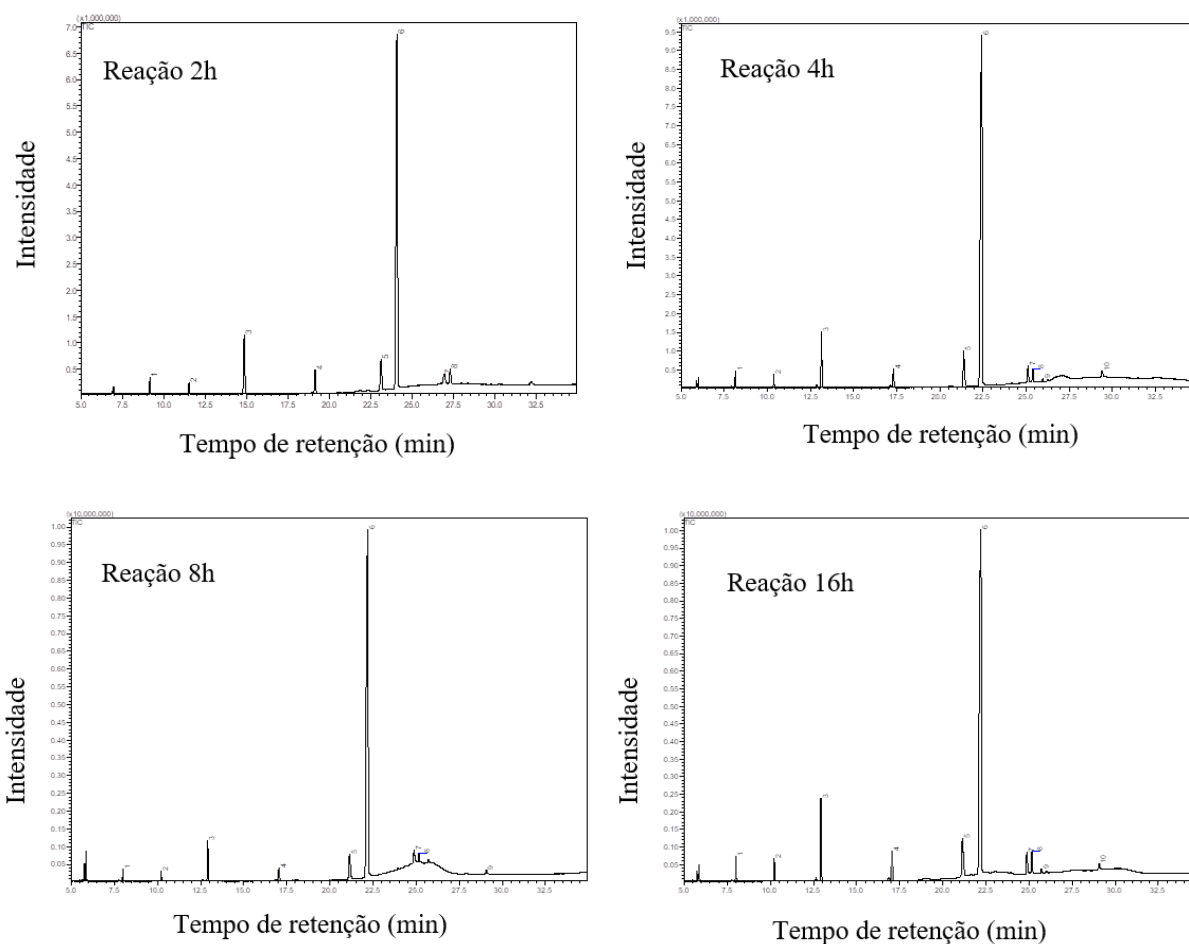
Como pode ser verificado através dos resultados obtidos (Tabela 10 e Figura 34), utilizando a temperatura de 110 °C, não houve melhora na conversão quando aumentou o tempo de reação de 2h para 16h, considerando apenas um aumento de apenas 2,8 %, o que pode ser insignificante nas condições reacionais investigadas.

Observou-se que em todas as reações de transesterificação o álcool isoamílico dissolve completamente no óleo babaçu. De acordo com Uchoa (2017), o butanol dissolve completamente os óleos vegetais e gordura animal porque ele é significativamente menos polar do que metanol e etanol. Consequentemente, reações de transesterificação utilizando butanol são essencialmente monofásicas, e nesse caso não se observou a presença de resíduos sólidos durante o processo reacional. Isto mostra que a reação de transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos tem grandes vantagens em relação à homogênea.

Tabela 10. Conversão de ésteres isoamílicos para diferentes tempos de reação a temperatura de 110 °C.

Tempo de reação (h)	Conversão em ésteres isoamílicos (%)
110 °C/ R.M 1:16/ 2% Cat. / 2h	24,7
110 °C/ R.M 1:16/ 2% Cat. / 4h	25,3
110 °C/ R.M 1:16/ 2% Cat. / 8h	26,6
110 °C/ R.M 1:16/ 2% Cat. / 16h	27,5

Figura 34. Conversão de ésteres isoamílicos para diferentes tempos de reação a temperatura de 110 °C.



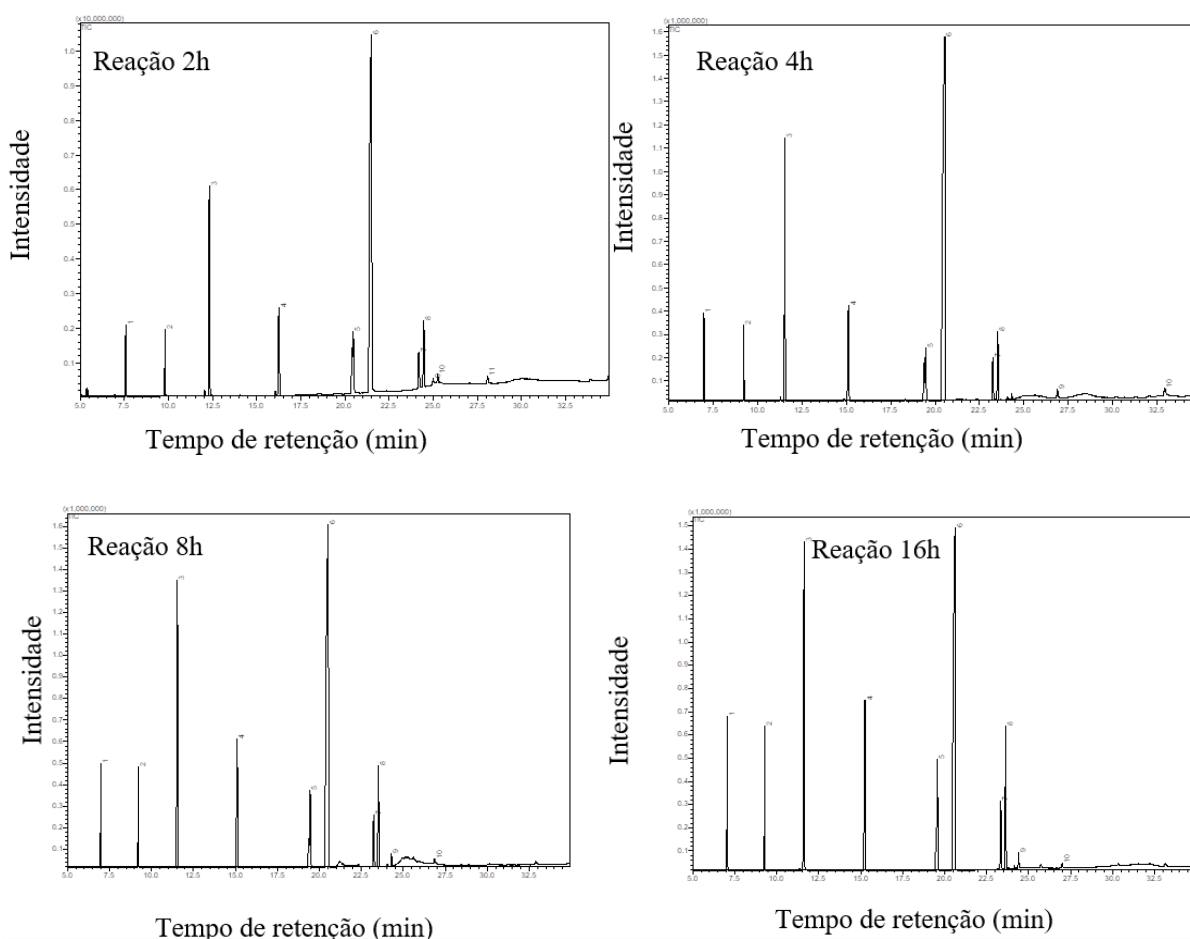
Na Tabela 11 e Figura 35 a reação de transesterificação com óleo babaçu utilizando álcool isoamílico com magnésio suportado em alumina a temperatura de 180 °C, somente apresentou uma melhor conversão para tempo de dezesseis horas de reação, porém, foi considerado baixo o rendimento da reação (46,4%). Foi observado no trabalho de Tavares (2010) utilizando magnésio 5% em mol suportado na alumina na reação de transesterificação

com óleo babaçu e metanol nas condições reacionais: temperatura de 180 °C, razão molar óleo:álcool 1:11 e 5% de catalisador Mg-Al com rendimento 23,2% (2h), 84,8% (4h), 92,8% (8h) e 96,6% (16h).

Tabela 11 - Conversão de ésteres isoamílicos para diferentes tempos de reação a temperatura de 180 °C.

Tempo de reação (h)	Conversão em ésteres isoamílicos (%)
180 °C/ R.M 1:9/ 1% Cat./ 2h	35,1
180 °C/ R.M 1:9/ 1% Cat. / 4h	32,8
180 °C/ R.M 1:9/ 1% Cat. / 8h	38,7
180 °C/ R.M 1:9/ 1% Cat. /16h	46,4

Figura 35 - Conversão de ésteres isoamílicos para diferentes tempos de reação a temperatura de 180 °C.



Observa-se que a partir dos cromatogramas, o tempo não é tão significativo para uma maior conversão de ácidos graxos em ésteres isoamílicos nas reações de 110 °C e 130 °C, pois há apenas um aumento mínimo do rendimento em todos os ensaios, porém, na reação utilizando temperatura de 180 °C, verificou-se um maior rendimento da reação.

6. CONCLUSÃO

O catalisador utilizado na reação de transesterificação do óleo babaçu com álcool isoamílico foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, a partir da modificação da superfície da alumina com óxido de magnésio e mostrou viabilidade para ser utilizado como catalisador na reação de transesterificação, porém, é sugerido uma maior concentração em mol com óxido do metal magnésio suportado na alumina.

A formação do catalisador do óxido de magnésio suportado na alumina foi confirmada pelas técnicas FTIR e DRX, onde foi possível observar a modificação que o óxido do magnésio proporcionou à alumina. Como análise complementar foram obtidas micrografias para confirmar a modificação superficial da alumina.

O modelo proposto pela análise estatística apresentou baixa confiabilidade com $R^2 = 0,458$, não sendo possível considerar o modelo para simular os dados experimentais e prever novos resultados na faixa estudada, porém, os resultados obtidos a partir dos gráficos de curva de contorno e superfície de resposta mostram as condições ótimas reais do processo de conversão de ésteres isoamílicos.

Os resultados de cromatografia confirmaram que é possível o uso do álcool isoamílico na conversão de ésteres possibilitando avaliar outros níveis das variáveis estudadas no modelo de superfície de resposta. O éster majoritário identificado nos cromatogramas em todas as reações foi o laurato de isoamila.

Os resultados da reação de transesterificação do óleo babaçu com álcool isoamílico confirma a possibilidade de seu uso na conversão de ésteres isoamílicos. Sendo assim, a rota de síntese usando álcool isoamílico via catálise heterogênea representa uma alternativa para a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia longa.

REFERÊNCIAS

- ABEBE, K. E.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass and bioenergy**. v. 35, p. 3787 - 3809, 2011.
- AL-ABADLEH, H.A.; GRASSIAN, V.H. Oxide surfaces as environmental interfaces. **Surface Science Reports**. v. 52, p. 63-161, 2003.
- ALAVI, M. A.; MORSALL, A. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17 p. 441, 2010.
- ARANSIOLA, E.F et al. A review of current technology for biodiesel production: **State of the art. Biomass and Bioenergy**. v. 61, p. 276-297, 2014.
- ARAÚJO, D. R. Síntese e caracterização de óxido de magnésio obtido por diferentes técnicas e sua aplicação na produção de Biodiesel. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, 2011.
- ARAÚJO, E. C. E. **Estado da arte e potencial do babaçu para a agroenergia**. Embrapa Meio-Norte, 2008. Disponível em: <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/70166>. Acesso em 29 de abril de 2020.
- ARCTANDER, S. Perfume and Flavor Chemicals (Aroma Chemicals). S. Arctander, Montclair, New Jersey, v. 01, n°. 126, 1969.
- ATADASHI, I.M. AROUA, M.K. AZIZ A.R.A. SULAIMAN, N.M.N. . The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 19, p. 14-26, 2013.
- BARROS NETO, B. de; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 299p., 2003.
- BASKAR, G; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 496-504, 2016.
- BRANDÃO, M. C. R. et al. Avaliação de catalisadores para a preparação de biodiesel utilizando álcool não-convencional. Anais CONEPETRO... Campina Grande: Realize Editora, 2015. Disponível em: <<https://www.editorarealize.com.br/artigo/visualizar/10247>>. Acesso em: 26/06/2021.
- BRASIL, ANVISA. Resolução IN N° 87, DE 15 DE MARÇO DE 2021. **Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais**. Disponível em: www.anvisa.gov.br. Acesso em: 25/06/2021.
- BERGMANN, J.C.; TUPINAMBÁ, D.D.; COSTA, O.Y.A.; ALMEIDA, J.R.M.; BARRETO, C.C.; QUIRINO, B.F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, City of Golden, 2013, v. 21, p. 411– 420.

BEZERRA, O. B. Localização de postos de coleta para apoio ao escoamento de produtos extrativistas: um estudo de caso aplicado ao babaçu. 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 1995.

CARRAZZA, L. R.; SILVA, M. L.; ÁVILA, J. C. C.; **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu**. Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPAN). Brasil, 2012.

CARVALHO, A. K. F. Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica: comparação do desempenho dos catalisadores heterogêneos. Dissertação Mestrado. São Paulo, 2011. 105p.

CARVALHO, D. L. C, et al. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol. **Applied Catalysis A: General**. v. 415–416, p. 96–100, 2012.

CERON, A. A. S. **Produção de ésteres alquílicos com potencial lubrificante por transesterificação enzimática do óleo de palmiste e álcoois superiores**. Tese Doutorado. Lorena, 2017. 152p.

CHEN, P. et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on a Ni-MgO catalyst. **Carbon**, v. 35, p. 1495–1501, 1997.

CHOUDHARY, V. R.; UPHADE, B. S.; MAMMAN, A. S. Large enhancement in methane-to-syngas conversion activity of supported Ni catalysts due to precoating of catalyst supports with MgO, CaO or rare-earth oxide. **Catalysis Letters**. v.32, p. 387–390, 1995.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Central de Informações Agropecuárias**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb>. Acesso em 05 de maio de 2020.

COSTA, P. P. K. G. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. Brasília: Embrapa, 2011.

CRUZ, G.C.N.; COELHO, M.V. Characterization of the Ca-ATPase activity of *Pachymerus nucleorum* (Coleoptera: Chrysomelidae: Bruchinae) larvae. **Comparative Biochemistry and Physiology**, 2006.

DELFORT, B.; LE PENNEC, D.; LENDRESSE, C. Process for transesterification of vegetable oils or animal oils by means of heterogeneous catalysts based on zinc or bismuth, titanium and aluminum. **United State patent**, v. 7, p. 151-187, 2006.

DENNIS Y.C.; LEUNG, X.W.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, p. 1083–1095, 2010.

DOSSIN, T. F.; REYNIERS, M.; MARIN, G. B. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 61, p. 35–45, 2006.

EEVERA, T.; RAJENDRAN, K.; SARADHA, S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. **Renewable Energy**, v. 34, n. 3, p. 762–765, 2009.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Babaçu**: Programa Nacional de Pesquisa. Brasília, 1984, p. 23-26.

ENCINAR, J.M., GONZÁLEZ, J.F., RODRÍGUEZ, J.J., TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 443-450, 2002.

FALCÃO, M.S.; GARCIA, M. A. S.; MOURA, C. V. R.; NICOLODIB S.; MOURA, E.M. Synthesis, Characterization and Catalytic Evaluation of Magnetically Recoverable SrO/CoFe₂O₄ Nanocatalyst for Biodiesel Production from Babassu Oil Transesterification. **Chemical Society.**, v. 29, p. 845-855, 2018.

FANGRUI, M., MILFORD, A. H. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, 1999.

FERNANDÉZ-GARCIA, M.; MARTÍNEZ-ARIAS, A, HANSON, J.C.; RODRIGUES. J. A.; **Chemical Reviews**. v. 104, p.4063, 2004

FERRARI, R. A.; Oliveira, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja–taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia .**Química Nova**, v. 28, p.19-23, 2005.

FERREIRA, M. C.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Study of the fusel oil distillation process. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 6, p. 2336-2351, 2013.

FISHER, S. R. A. The Design of Experiments. Hafner Publishing Company. 8ª Edição. Nova Iorque. 1971.

FONSECA, J. M. et al. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. **Energy Conversion and Management**, v. 184, p. 205– 218, 2019.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L.; REGIONAL, N., Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils 1., v. 61, n. 10, p. 1638–1643, 1984

GERVASINI, A.; AUROUX, A. Acidity and basicity of metal oxide surfaces II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol. **Journal of Catalysis**. v. 131, p. 190, 1991.

HÁJEK, M.; SKOPAL, F.; VAVRA, A.; KOCIK, J. Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester. **Journal of Cleaner Production**. P.1-6,2016.

HATTORI, H., SHIMA, M., KABASHIMA, H. Alcoholysis of ester and epoxide catalyzed by solid bases. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 130, 2000, p. 3507-3512, 2000.

HELWANI, Z. *et. al.* Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, p. 1–10, 2009.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da Extração Vegetal e Silvicultura**, v. 30, 2015.

KAMATOU, G. P. P.; VILJOEN, A. M.; A Review of the Application and Pharmacological Properties of α -Bisabolol and α -Bisabolol-Rich Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v, 87, p.1–7, 2010.

KIMMERLE F. M. - Introduction to Bayer Process - In Course Bayer Process – Barcarena - Alunorte, 2004.

KIRMIZAKIS, P.; TSAMOUTSOGLU, C.; KAYAN, B.; KALDERIS, D. J. P. Subcritical water treatment of landfill leachate: Application of response surface methodology. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 9-15, 2014.

KUMBHAR P.S, SANCHEZ-VALENTE J, LOPEZ J, FIGUERAS F. Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of carbonyl compounds catalysed by Mg–Al hydrotalcite. **Chemical Communications Journal**, 535-536, 1998.

LEE, J.-S., SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies (Review). **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7191-7200, 2010.

LEE, J. D.; Química Inorgânica não tão Concisa, trad. Da 5ª edição inglesa, Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 1999.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

LIMA, A. M.; VIDAURRE, G. B.; LIMA, R. M.; BRITO, E. O. Utilização de fibras (epicarpo) de babaçu como matéria-prima alternativa na produção de chapas de madeira aglomerada. **Revista Árvore**, v.30, n. 4, p. 645-650, 2006.

LIMA, J. R.O. *et. al*, Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

LOTERO, E. *et.al*. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5353 – 5363, 2005.

LUKIC', I., KRSTIC', J., JOVANOVIC', D., SKALA, D., (2009). Alumina/silica supported K_2CO_3 as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4690 – 4696, 2009.

LULA, R. P. T.; MELO, P. S.; BARROS, B. S.; GAMA, L.; MARIANO, W. A.; KIMINANI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; Catalisadores cerâmicos de $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$: síntese de pós nanométricos e sua caracterização. **Cerâmica**, v. 51, p. 102-106, 2005.

MACEDO, I. C; NOGUEIRA, L. A. H. Avaliação do Biodiesel no Brasil_revisado. CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2004.

MALHOTRA, D.; MUKHERJEE J.; GUPTA, M. N. Lipase catalyzed transesterification of castor oil by straight chain higher alcohols. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. v. 119, n.3 p. 280-283, 2015.

MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 47 - 55, 2016

MAY, Peter Herman. **Palmeiras em chamas; Transformações Agrárias e Justiça Social na Zona do Babaçu**. São Luís, EMAPA/FINEP/Fundação FORD, 1990.

MEHER, L.C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S.N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1392-1397, 2006.

MESHKANI, F.; RESAEI, M.; Facile synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area. **Powerd technology**, v. 196, p. 85, 2009.

MOHANDES, F.; DAVAR, F.; SALAVATI-NIASARI, M. Mg-Doped ZnO Nanoparticles for Efficient Sunlight-Driven Photocatalysis. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, p. 1623, 2010.

MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments, 3^a ed., New York: John Wiley and Sons, 1991, 450p.

MORAES, D. S.; FILHO, G. N. R.; ZAMIAN, J. R. Síntese de éster de cadeia longa via catálise básica heterogênea (Synthesis of long chain ester by heterogeneous base catalysis). **Eclética Química Journal**, v. 34, n° 2, p. 49 – 57, São Paulo, 2009.

MYERS, R. H., MONTGOMERY, D. C. Response Surface Methodology. New York: John Wiley & Sons Inc., p. 1 – 17, 2002.

NAVAS, Marisa B. et al. Transesterification of Soybean and Castor Oil with methanol and butanol Using Heterogeneous Basic Catalysts to obtain Biodiesel. **Chemical Engineering Science**, 2018.

NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos. 4^a Edição. Bookman. Porto Alegre. 2010.

PAIVA, E. J. M. Esterificação de ácidos graxos de cadeia longa com etanol, 1-butanol e 1-hexanol na presença de carboxilatos de zinco – modelagem cinética e avaliação de processo. Tese Doutorado, Curitiba, 2015 132f.

PARMALIANA, A.; ARENA, F.; FRUSTERI, F.; GIORDANO, N. Temperature programmed reduction study of NiO-MgO interactions in magnesia-supported Ni catalysts and NiO-MgO physical mixture. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v.86, p. 2663–2669, 1990.

PATIL, A. G.; KOOLWAL, S. M.; BUTALA, H. D. Fusel oil: composition, removal and potential utilization. **International Sugar Journal**. v, 104, p.51–58, 2002.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

PECHINI, M. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Us Pat. n. 3330697, 1967.

PÉREZ, E. R.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. **Química Nova**, v. 24, 2001.

PEREZ, H.I.Q. Produção de biolubrificante para usos especiais. Dissertação de Mestrado Campinas, 2009. 135f.

PETROM. Petroquímica Mogi das Cruzes. **Ficha de informação de segurança de produto químico**. Disponível em: https://petrom.net.br/fispg/FISPG_alcool-isoamilico.pdf. Acesso em: 04 de maio de 2020.

PORTO, M. J. F. **Estudo Preliminar de Dispositivo de Quebra e Caracterização dos Parâmetros Físicos do Coco Babaçu**. Tese de Mestrado apresentada na Faculdade de Engenharia Mecânica UNICAMP, Campinas, 2004.

RODRIGUES M. I. E IEMMA A. F., Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos, 1ª edição, Campinas – SP: Casa do Pão Editora, 2005.

ROESLER, B. C. S.; VANZIN, D. C. C.; BURKERT, A. V. Síntese de ésteres de isoamila por diferentes lipases microbianas comerciais. **Revista Ciência e Tecnologia**, Campinas, v. 20, n. 37, p. 25 - 30, jul./dez. 2017.

ROOSTA, A.; VATAN, F. Modeling Effects of Mass Transfer Rate and Catalyst. **Chemical Engineering Communications**, v. 6445, 2016.

SALES, A. R. R. et al.; Caracterização físico-química do óleo de coco babaçu industrial e artesanal e suas aplicações tecnológicas. **Brazilian Journal of Development**. v. 6, n.5, p.25734-25748, 2020.

SANTOS-FILHO, F. S.; ALMEIDA JR., E. B.; SOARES, C. J. R. S.; ZICKEL, C. S. Fisionomia das restingas do Delta do Parnaíba, Nordeste, Brasil. **Revista Brasileira de Geografia Física**, Recife, v. 3, p. 218, 2010.

SHARMA, A.; VERMA, A.; LUXAMI, V.; MELO, J. S.; D’SOUZA, S. F.; PRAKASH, N. T.; PRAKASH, R. New proton nuclear magnetic resonance-based derivation for quantification of alkyl esters generated using biocatalysis. **Energy & Fuels**, Delaware, 2013, v. 27, p. 2660-2664.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel: Current scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6-7, p. 1646–1651, 2009.

SILVA, J. A.; SILVA, F. L. H.; ALVES, R. R. N.; SANTANA, D. P.; Influência das variáveis nitrogênio, fósforo e brix na produção dos metabólitos secundários contaminantes totais da fermentação alcoólica. **Química Nova**, v.29, n.4, p.695-698, 2006.

SOUSA, L. L. Otimização da produção de biodiesel através da reação de transesterificação do óleo de mamona utilizando um catalisador básico homogêneo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. 111 f.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUNITA, G. *et. al.* Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate Catalysts. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 696–702, 2008.

SUN, J.; YU, B.; CURRAN, P.; LIU S. Lipase-catalysed transesterification of coconut oil with fusel alcohols in a solvent-free system. **Food Chemistry**. v. 134, p. 89–94, 2012.

SUPPES, G.J.; DASARI, M.A.; DOSKOCIL, E.J.; MANDIKY, P.J.; GOFF, M.J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, n. 2, p. 213-223, 2004.

TARIQ, M.; ALI, S.; KHALID, N. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 6303–6316, 2012.

TAVARES, M. A. Obtenção de Catalisadores Heterogêneos básicos para reação de transesterificação. 86 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Química Analítica, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.

THANGARAJ, B. et al. Catalysis in biodiesel production — a review. **Clean Energy**, p. 1–22, 2018.

TEBAS, S. O. G.; BARAÑANO, A. G.; PINHEIRO, P. F.; JÚNIOR, V. L. Mild conditions in the transesterification reaction of babassu oil and purified fusel oil. **Chemical Engineering Communications**, 2020.

TEIXEIRA, M. A. Babassu - A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass Bioenergy**, v. 32, p. 857 – 864, 2008.

UCHOA, A. F. J. **Síntese de biodiesel por transesterificação do óleo da amêndoa da castanha do caju utilizando catálise heterogênea**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2017

URIOSTE, D.; **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta**, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2004.

VILAS BÔAS, R.N. **Óleos fúsel como precursor na síntese de ésteres com propriedades aromáticas, emulsificantes e lubrificantes por biotransformação utilizando lipases imobilizadas**. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo, 2018. 235p.

XIE, W., LI, H. Alumina –supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *L Journal of Molecular Catalisys A: Chemical*, 255, p 1-9, 2006.

YAN, S. *et. al.* Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. **Topics in Catalysis**, v. 53, p. 721-736, 2010

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Optimization of the activity of CaO/Al₂O₃ catalyst for biodiesel production using response surface methodology. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, n. 1, p. 154–159, 2009.

ZABETI, M.; DAUD, W.M.A.W.; AROUA, M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770-777, 2009.

ANEXO

Cromatogramas dos produtos da reação de transesterificação do óleo babaçu com álcool isoamílico

