



KEILA LETÍCIA TEIXEIRA RODRIGUES

“Otimização multivariada dos parâmetros do processo de produção de ésteres etílicos e modelagem cinética da reação de esterificação via catálise heterogênea utilizando óleo não comestível da polpa de macaúba, resina macroporosa de troca iônica e rota etílica.”

BELO HORIZONTE

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

TESE DE DOUTORADO

“OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS E MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO ÓLEO NÃO COMESTÍVEL DA POLPA DE MACAÚBA, RESINA MACROPOROSA DE TROCA IÔNICA E ROTA ETÍLICA.”

Autora: Keila Letícia Teixeira Rodrigues

Orientadora: Prof. Dra. Érika Cristina Cren

Tese de doutorado apresentando ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos exigidos para obtenção de título de Doutor em Engenharia Química.

BELO HORIZONTE

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

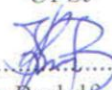
**“OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DOS PARÂMETROS
DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E
MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE
ESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA
UTILIZANDO ÓLEO NÃO COMESTÍVEL DA POLPA DE
MACAÚBA, RESINA MACROPOROSA DE TROCA
IÔNICA E ROTA ETÍLICA”**

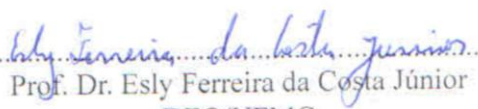
Keila Letícia Teixeira Rodrigues

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA.


34ª TESE APROVADA EM 30 DE JULHO DE 2018 POR:


.....
Prof.ª. Dra. Gisele Cristina Rabelo Silva
UFSJ


.....
Prof. Dr. Fábio Rodolfo Miguel Batista
USP


.....
Prof. Dr. Esly Ferreira da Costa Júnior
DEQ/UFMG


.....
Prof.ª. Dra. Kátia Cecília de Souza Figueiredo
DEQ/UFMG


.....
Prof.ª. Dra. Érika Cristina Cren
Orientadora - DEQ/UFMG

*“Tenha fé em Deus, tenha fé na vida,
tente outra vez.”*

(Raul Seixas)

*A minha mãe Maria e minha irmã Cátia, pelo
amor, paciência e por sempre apoiarem os
meus sonhos*

AGRADECIMENTOS

Primeiro de tudo, gostaria de agradecer a Deus por ter misericórdia de mim e enviar o Espírito Santo para me guiar, iluminar e dar-me tranquilidade e força para seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar diante das dificuldades. Como sua presença foi fundamental nesse longo caminho, principalmente, na finalização desse trabalho.

Agradeço a minha mãe, por ser um exemplo de mulher, ter me apoiado sempre e contribuído para a realização dos meus sonhos. Aos meus irmãos e cunhados, que sempre me motivaram, entenderam as minhas faltas, momentos de afastamento e reclusão, e mostraram-me o quanto era importante estudar, mesmo não tendo eles a mesma oportunidade no passado. Em especial, minha irmã Cátia por ter sido uma segunda mãe, sempre atenciosa, amiga, companheira e incentivadora. Aos meus amados sobrinhos Thiago, Carol, Pedro, Letícia e Isabela pelo carinho e alegria, em especial a Letícia e ao Thiago por sempre estarem mais perto e apoiando a titia a não desistir nos momentos mais difíceis. Aos meus tios e primos, em especial ao meu primo Daniel, que sempre soube das minhas aflições, compartilhamos momentos de alegrias, desafios e provações, sempre dando apoio um ao outro. O suporte de vocês foi fundamental para eu ter chegado até aqui.

A Prof. Dra. Érika Cren, resumi-la a minha orientadora é muito pouco e tenho certeza de que ela sabe a importância que teve e tem para mim não só na condução do trabalho, mas também como conselheira e até nas horas em que parece que nada está dando certo ela sempre estava lá para motivar e mostrar que tínhamos sim caminhos alternativos. Agradeço não somente pelo seu grande profissionalismo, dedicação e cuidados para a elaboração desta tese, mas também pelo carinho e amizade com que sempre pude contar.

À Prof. Dra. Vânia Marcia Duarte Pasa pela sua parceria, a qual foi essencial para a concretização desse trabalho. Todos os membros do Laboratório de Ensaios de Combustíveis pela receptividade, em especial a técnica Dr. Nilva Lopes, que me ajudou muito tanto na parte prática, quanto com os seus conselhos e amizade. A Fernanda Abreu por sua dedicação e agilidade em resolver nossos problemas na secretaria. Você foi um anjo! E aos técnicos Alexandre e Ronald por serem sempre prestativos.

Aos membros da banca da minha qualificação, que contribuíram muito para a finalização deste trabalho, assim como os membros da banca da defesa, tenho certeza que também contribuirão.

Aos professores do curso de graduação e pós-graduação por todos os conhecimentos compartilhados, os quais foram, são e serão muito importantes para mim e para a minha vida profissional. Em especial ao meu orientador do mestrado Prof. Dr. Robson J.C.F. Afonso, que é um exemplo de sucesso profissional, simplicidade e integridade de caráter.

Aos colegas do doutorado pela amizade e companheirismo, em especial a Carol Maria, Diego e Brunela. Aos amigos do laboratório: Fabiana, Iara, Regiane, Salvador, Camila, Lorena e Pedro pelo companheirismo, amizade e por sempre estarem dispostos a ajudar. Em especial a Iara, a qual sempre estava “atenada” no meio científico contribuindo com excelentes sugestões. Aos amigos, em especial a Dayane Araújo, que sempre esteve comigo nos momentos bons e ruins, minha confidente. Ao meu querido amigo Rodrigo Dias, que sempre se preocupou em saber como eu estava, dando-me muito apoio na execução dessa tese. A Stella Maia, que se tornou uma grande amiga e incentivadora dos meus sonhos. A Neia, por fazer que meus dias fossem mais alegres e mais fáceis nessa grande jornada. Aos amigos da faculdade Amália, Ariane, Agmar, Geraldinho, Paula, Sílvia e Natália, que mesmo de longe torceram por mim, e em especial ao Alexandre que me ajudou muito no finalzinho dessa etapa, meu revisor internacional, muito obrigada AP!

À FAPEMIG pela concessão da bolsa de estudo.

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram tanto intelectual quanto emocionalmente para a concretização desta tese.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

O óleo da polpa do fruto da macaúba vem sendo explorado para produção de biodiesel por ser proveniente de uma matéria-prima de baixo custo, não comestível e alto potencial em óleo. A capacidade dos seus frutos de gerar diferentes coprodutos favorece a minimização de resíduos na extração do óleo e agregação de valor à cadeia produtiva. Além do mais, a palmeira de macaúba apresenta uma cultura perene, a qual exibe alta resistência a pragas e capacidade de crescer em áreas de baixa incidência de chuva. Entretanto, o óleo de macaúba possui alto teor de acidez, o que requer processos de produção alternativos, tais como esterificação homogênea ou heterogênea ácida, hidrocraqueamento, craqueamento térmico. Dessa forma, explorou-se a produção de ésteres etílicos por meio do óleo de macaúba, etanol e resina de troca iônica. O sistema foi conduzido em batelada via catálise heterogênea, na qual se avaliaram diferentes tipos de resinas macroporosas de troca iônica com óleos de baixa e elevada acidez. A exploração desse segundo tipo de óleo, com acidez de 80,6% em massa, é inovador, visto que trabalhos reportados anteriormente visavam o cuidado na coleta e armazenamento do fruto almejando que os óleos não atingissem acidez tão elevadas, entretanto, essa pesquisa foca no desenvolvimento de um processo que se adapte as características do óleo condizente com a situação industrial, visto que processos de refinamento do óleo possui custo elevado. Dentre as resinas testadas: Purolite A500/2788, Amberlyst A26OH e Purolite CT275, a última apresentou a melhor performance e foi selecionada para prosseguir com a exploração e otimização do processo. A investigação da influência das variáveis no sistema foi avaliada por meio do Planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{4-1} e otimizada pelo Planejamento composto central. Nessa etapa, obteve-se uma conversão de ácidos graxos livres (AGL) superior a 80%, que poderia ser aumentada por meio da aplicação de outras variáveis como: aumento do tempo de reação, o qual foi feito no estudo cinético cujos resultados atingiram valores médios de conversão de AGL de 93%. Avaliou-se também a modelagem cinética da reação por meio dos modelos pseudo-homogêneos de primeira e segunda ordem. Este se adequou melhor aos dados experimentais, e os parâmetros cinéticos puderam ser estimados. O modelo proposto explicou os resultados experimentais com precisão de 96 a 98%. O alto valor da energia de ativação ($E_a=44$ kJ/mol) ratificou a hipótese da cinética da reação ser controlada unicamente, nas primeiras 9h, pela reação que ocorre na superfície catalítica, não limitada por difusão interna e pela transferência de massa externa. Os principais produtos catalíticos foram compostos por ésteres do ácido oleico, ácido palmítico, ácido linoleico e ácido palmitoleico. O catalisador revelou-se estruturalmente e cataliticamente estável após 10 ciclos de reação, mesmo sem qualquer tratamento adicional entre os ciclos. Por conseguinte, o processo proposto é uma alternativa viável para converter óleos não comestíveis com elevado teor de AGL como o óleo de polpa de macaúba, em biodiesel, por meio de um processo viável e sustentável.

Palavras-chaves: Macaúba, biodiesel, catálise heterogênea, resina de troca iônica, otimização, modelagem cinética.

ABTRACT

Macauba pulp oil fruit has been exploited for the production of biodiesel because it comes from a raw material of low cost, inedible and high potential in oil. Its fruits capacity to generate different co-products favors the residues minimization in oil extraction and added value to the production chain. Furthermore, the macauba palm has a perennial culture, which exhibits high resistance to pests and can to grow in low rainfall areas. However, macauba oil has a high acid content, which requires alternative production processes such as homogeneous or heterogeneous acid esterification, hydrocracking, and thermal cracking. Hence, the production of ethyl esters was explored using macauba oil, ethanol and ion exchange resin. The system was conducted in batch through heterogeneous catalysis, which different types of macroporous ion exchange resins were evaluated with low and high acidity oils. The exploitation of this second type of oil (80.6% wt. acid content) is innovative, because previously reported works aimed the care in the collect and storage of the fruit with purpose that the oils did not reach high acidity. Although, this research focuses in the process development that adapts the oil characteristics, according to the industrial situation, besides oil refinement process are expensive. Among the resins tested: Purolite A500 / 2788, Amberlyst A26OH and Purolite CT275, the last presented the best performance and was selected to proceed with the exploration and optimization of the process. The investigation of the variables influence in the system was evaluated through Fractional Factorial Design $2_{IV}4-1$ and optimized by the Central Composite Design. In this step, a conversion of free fatty acids (FFA) obtained was higher than 80%. This could be increased for other variables variation such as: increase in reaction time, which was done in the kinetic study whose results reached average values FFA conversion of 93%. Moreover, it was also evaluated the reaction kinetic modeling by the pseudo-homogeneous (PH) first and second order models. The PH second order model was better suited to the experimental data, and the kinetic parameters could be estimated. The proposed model explained the experimental results with precision between 96 to 98%. The high value of the activation energy ($E_a = 44 \text{ kJ / mol}$) ratified the hypothesis that the kinetics of the reaction be controlled only in the first 9 hours by the reaction that occurs in the catalytic surface, not limited by internal diffusion and external mass transfer. The main catalytic products were composed of esters, namely oleic acid ethyl ester, palmitic acid ethyl ester, linoleic acid ethyl ester, and palmitoleic acid ethyl ester. Furthermore, the catalyst was structurally stable after 10 reaction cycles even without any further treatment between cycles. Therefore, the esterification process proposed herein is a viable alternative to convert nonedible oils with high FFA, e.g. macauba pulp oil, into biodiesel; through a viable and sustainable eco-friendly process.

Keywords: Macauba, biodiesel, heterogeneous catalysis, ion exchange resin, optimization, kinetic modeling.

APRESENTAÇÃO

Esta tese compreende a otimização multivariada dos parâmetros do processo de produção de ésteres etílicos e modelagem cinética da reação de esterificação via catálise heterogênea utilizando óleo não comestível da polpa de macaúba, resina macroporosa de troca iônica e rota etílica.

O texto está dividido em cinco capítulos, além da introdução, conclusões gerais e perspectivas futuras, referências, cálculos. A Introdução discorre sobre a motivação e proposta desta tese, tratando da importância do investimento de novas fontes alternativas de energia, como o biodiesel, do potencial do óleo da polpa de macaúba e do etanol como possíveis matérias primas, assim como a necessidade de um novo processo produtivo que se adapte às suas características. Aborda também a necessidade da realização de estudos de otimização e cinética, bem como os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

O capítulo 1 traz uma Revisão de Literatura que inicia-se com a abordagem da constituição da matriz energética mundial, definição de biodiesel assim como as tecnologias de produção, comparação com o diesel, sua regulamentação, e ênfase dos parâmetros que influenciam no seu custo e rendimento do processo. Esse capítulo também ressalta o potencial da exploração do uso do óleo de macaúba, do etanol e das resinas de troca iônica na produção de biodiesel. Por fim, destaca os mecanismos imbuídos na catálise heterogênea assim com a importância da otimização e modelagem cinética para os processos industriais. Dessa forma, esse capítulo embasa a pesquisa, as discussões e as considerações abordadas.

O capítulo 2 visa apresentar tantos os materiais e aparatos, quanto os procedimentos experimentais utilizados e resultados encontrados na preparação, caracterização e seleção de matérias primas, na configuração do sistema proposto para a síntese de ésteres etílicos e no desenvolvimento de método para determinação da conversão de AGL. Os capítulos 3, 4 e 5 abordam a metodologia proposta e os resultados obtidos, respectivamente, nos estudos da influência e otimização multivariada dos parâmetros operacionais na síntese de ésteres etílicos empregando a resina catiônica (purolite CT275), estudo e modelagem cinética, caracterização do produto e do catalisador. E por fim, as conclusões gerais e perspectivas futuras, as referências bibliográficas e os cálculos realizados.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula química genérica do biodiesel.	9
Figura 2: Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural.	10
Figura 3: Esquema com os principais processos para produção do biodiesel.	13
Figura 4: Fluxograma simplificado para o processo de produção de biodiesel via catálise homogênea em meio alcalino.	15
Figura 5: Evolução de preços do produtor de biodiesel e de diesel no Brasil.	17
Figura 6: Evolução dos percentuais, em volume, da adição de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final.	18
Figura 7: Capacidade Instalada de Produção de Biodiesel no Brasil.	19
Figura 8: Localização e capacidade produtiva instalada das unidades produtoras de Biodiesel no Brasil.	20
Figura 9: Participação das matérias-primas usadas na produção do biodiesel no Brasil.	24
Figura 10: Distribuição de <i>Acrocomia aculeata</i> no Brasil.	27
Figura 11: Ocorrência de macaúba consorciada com: a) Plantio b) Criação de gado.	28
Figura 12: <i>Acrocomia aculeata</i> : a) A palmeira b) O tronco com espinhos c) Cachos contendo os frutos.	30
Figura 13: Cachos com frutos de macaúba. b) Composição do fruto. c) Partes do fruto.	31
Figura 14: Armazenamento dos frutos de macaúba antes do processamento do óleo.	33
Figura 15: Características químicas e perfil de utilização de partes do fruto da macaúba representadas em termos de porcentagem.	37
Figura 16: Esquema típico de uma partícula de resina de troca catiônica macroporosa.	43
Figura 17: Estruturas químicas gerais das: a) resina catiônica com o grupo funcional sulfônico b) resina aniônica com o grupo funcional amônia quaternária.	44
Figura 18: Representação esquemática do ciclo catalítico simplificado que ocorre em catálise heterogênea.	49
Figura 19: Etapas reação catalítica heterogênea-catalisadores porosos.	50
Figura 20: Exemplo de um catalisador poroso.	51
Figura 21: a) Mecanismo de seleção das peneiras moleculares b) Zeolita adsorvendo uma molécula linear.	51
Figura 22: a) Transferência de massa de um reagente A qualquer do seio do fluido à superfície do catalisador. B) Perfil de concentração ao longo do filme.	54
Figura 23: Diminuição da camada limite com a agitação do sistema. a) Sistema em velocidade lenta e alta espessura da camada limite b) Sistema com velocidade alta e afinamento da camada limite.	55
Figura 24: Difusão interna do reagente A ao longo dos poros do catalisador.	56
Figura 25: Difusão ordinária.	56
Figura 26: Difusão de Knudsen.	57
Figura 27: Fator de efetividade em função do módulo de Thiele.	60
Figura 28: Esquema do processo de adsorção na superfície do catalisador.	60
Figura 29: pontos experimentais no sistema de coordenadas definidas pelos eixos xi para o planejamento composto central 2 ²	71
Figura 30: Quatro fragmentos de uma molécula de um triglicerídeo misto.	77
Figura 31: Prensa mecânica utilizada para a produção do óleo de baixa acidez.	81
Figura 32: Reator em batelada de vidro encamisado sob refluxo para a produção de biodiesel.	86

Figura 33: Cromatograma obtido na análise do perfil de ácidos graxos do óleo de macaúba com alta acidez por GC-FID.....	90
Figura 34: Cromatograma obtido na análise do perfil de ácidos graxos do óleo de macaúba com baixa acidez por GC-FID.	91
Figura 35: Cromatograma da solução padrão contendo ácido oleico (500 mg.L ⁻¹), oleato de metila (1000 mg.L ⁻¹), 1-monooleína (200 mg.L ⁻¹), 1,3 dioleína (200 mg.L ⁻¹), trioleína (200 mg.L ⁻¹).	93
Figura 36: Cromatograma obtido na análise do óleo da polpa de macaúba de alta acidez por HPLC.	93
Figura 37: Cromatograma obtido na análise do óleo da polpa de macaúba de baixa acidez por HPLC e Ampliação do cromatograma, 1000 vezes.	94
Figura 38: a) Resina intacta, sob agitação de barra magnética de 30,0 ×1,0 mm.	95
Figura 39: a) Produto formado após 8 horas de reação sob as condições: 30 g de óleo de macaúba de baixa acidez, 30% m/m de resina Amberlyst A26 OH, 58°C, agitação de 750 rpm, razão molar etanol:óleo de 15:1. b) Cromatogramas obtidos pela análise das duas fases do produto.	96
Figura 40: a) Produto formado após 8 horas de reação sob as condições: 30 g de óleo de macaúba de baixa acidez, 30% m/m de resina Purolite A500/2788, 58°C, agitação de 750 rpm, razão molar etanol:óleo de 15:1. b) Cromatogramas obtidos pela análise das duas fases do produto.	97
Figura 41: a) Produto formado após 8 horas de reação com 30 % m/m de resina Purolite CT275 utilizando óleo ácido da polpa de macaúba; b) Cromatogramas dos produtos formados após 8 horas de reação sob as proporções mássicas de 10, 20 e 30 % de resina Purolite CT275C.....	98
Figura 42: Configuração experimental para o processo de esterificação do óleo de polpa de macaúba usando a resina Purolite CT275 como catalisador sólido.	101
Figura 43: Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial fracionário 2 _{IV} ⁴⁻¹ com ponto central obtido na etapa de triagem dos parâmetros operacionais da produção de biodiesel.	106
Figura 44: Superfície de resposta da taxa de conversão de AGLs versus a relação molar de etanol: carga de óleo e catalisador obtida na etapa de otimização da produção de biodiesel.	111
Figura 45: Taxa de esterificação ao longo do tempo, sob a influência de diferentes temperaturas (60°C, 70°C, 78°C e 85°C).	122
Figura 46: Determinação das constantes cinéticas (k) por meio do modelo PH de 1ª ordem.....	123
Figura 47: Influência da temperatura (60, 70, 78 e 85°C) na constante da reação de esterificação dos AGL presentes no óleo de macaúba empregando a resina Purolite CT275 para a determinação dos parâmetros cinéticos Ea e A.	124
Figura 48: Comparação entre dados preditos pelo modelo Pseudo-homogêneo (PH) de 1ª ordem e os dados experimentais para conversão de ácidos graxos livres a 60, 70, 78 e 85 °C.	126
Figura 49: Determinação das constantes cinéticas (k ₁ e k ₂) por meio do modelo PH de 2ª ordem sob as temperaturas de a) 60, b) 70, c) 78 e d)85°C.	129
Figura 50: Gráficos de Arrhenius para a reação de esterificação direta e reversa.....	130
Figura 51: Comparação entre dados preditos pelo modelo Pseudo-homogêneo (PH) de 2ª ordem e os dados experimentais para conversão de ácidos graxos livres a a) 60, b) 70, c) 78 e d) 80 °C...	132
Figura 52: Cromatograma GC–FID dos ésteres obtidos depois da conversão catalítica do óleo da polpa de macaúba em biodiesel.....	138
Figura 53: Avaliação da reutilização da resina Purolite CT275 em 10 ciclos de uso.	139
Figura 54: Micrografias da análise de microscopia eletrônica de varredura do catalisador Purolite CT275 em (a) (b) R0 com aumento de 100 e 200, (c) (d) R1 com aumento de 60 e 200 e (e) (f) com ampliação 100 e 200, respectivamente.....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferentes matérias-primas que podem ser empregadas para a extração de óleos utilizados na cadeia produtiva do biodiesel por Regiões do Brasil.	23
Tabela 2: Oleaginosas cultivadas no Brasil com potencial para produção de biodiesel.	25
Tabela 3: Comparação das propriedades físico-químicas dos óleos da polpa de macaúba com o óleo de soja e de palma.....	34
Tabela 4: Parâmetros de diversos processos reportados na literatura que utilizaram óleo da polpa de macaúba para obtenção de ésteres alquílicos.....	40
Tabela 5: Estudos reportados na literatura que abordaram o estudo cinético das reações que visam ésteres alquílicos como produto final.	69
Tabela 6: Alguns planejamentos CCD e suas características.....	72
Tabela 7: Parâmetros de processo reportados pela literatura que utilizaram a resina de troca iônica na produção do biodiesel.	74
Tabela 8: Propriedades físico-químicas das resinas de troca iônica testadas	79
Tabela 9: Propriedades físico-químicas e composição do óleo da polpa de macaúba com alta acidez.....	90
Tabela 10: Propriedades físico-químicas e composição do óleo da polpa de macaúba de baixa acidez.....	92
Tabela 11: Matriz dos ensaios realizados para execução do planejamento experimental fatorial fracionário 2_{IV}^{4-1} com ponto central. Valores codificados e decodificados (entre parênteses).	103
Tabela 12: Matriz dos ensaios realizados para execução do planejamento CCD exibindo os valores codificados e decodificados (entre parênteses)	104
Tabela 13: Respostas dos ensaios obtidos na etapa de triagem, sendo os valores dos parâmetros operacionais codificados e decodificados (entre parênteses).	105
Tabela 14: Respostas dos ensaios obtidos pelos ensaios propostos pelo CCD.	108
Tabela 15: Análise da ANOVA do CCD para a otimização dos parâmetros do processo para a maximização da conversão dos AGL.....	110
Tabela 16: Efeito da velocidade de agitação na conversão da reação de esterificação.	120
Tabela 17: Variação das conversões de ácidos graxos livres ao longo do tempo em diferentes temperaturas de reação, sob as condições fixadas: 30 g de óleo ácido de macaúba, razão molar etanol:óleo de 8,6:1, 30,4 % m/m da resina Purolite CT275 e 750 rpm de agitação.	121
Tabela 18: Estimativa da constante da taxa de reação de esterificação em diferentes temperaturas para o modelo PH de 1ª ordem.	123
Tabela 19: Estimativa da constante da taxa de reação de esterificação em diferentes temperaturas para o modelo PH de 2ª ordem.	128
Tabela 20: Energia de ativação e fator pré-exponencial para a esterificação de AGL de óleo de macaúba com etanol e resina Purolite CT275.	131
Tabela 21: Composição dos etil ésteres no produto analisado por GC-FID.	138
Tabela 21: Variação da capacidade de troca iônica ao longo de 10 ciclos de reuso do catalisador.....	140

LISTA DE ABREVEATURAS

A, fator pre-exponencial.

AGL, ácidos graxos livres.

B10, mistura de 10% de biodiesel ao óleo diesel.

B2, mistura de 2% de biodiesel ao óleo diesel.

BNDES, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social.

C16:0, ácido palmítico.

C16:1, ácido palmitoleico.

C18:0, ácido esteárico.

C18:1, ácido oleico.

C18:2, ácido linoléico.

C18:3, ácido linolênico.

C_A , concentração do componente A.

C_{AS} , Concentração de A na superfície do catalisador.

C_B , concentração do componente B.

C_C , concentração do componente C

C_D , concentração do componente D.

Ce^{n+} , co-íon (grupo funcional) da resina.

CERBIO/TECPAR, Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis/Instituto de Tecnologia do Paraná.

CIDE, Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico.

CNPE, Conselho Nacional de Política Energética.

CWP, Critério Weisz-Prater.

$D_{A,K,e}$, coeficiente de difusão efetiva de Knudsen (m^2/s).

$D_{AB,e}$, coeficiente de difusão efetiva (m^2/s).

D_{AB}^0 , coeficiente de interdifusão em soluções diluídas (cm^2/s).

$D_{A,e}$, coeficiente de difusão efetivo de A no sólido poroso (m^2/s).

DEQ, Departamento de Engenharia Química.

DEQUI, Departamento de Química.

DG, diglicerídeos.

dp, diâmetro da partícula.

DVB, divinil-benzeno.

Ea, energia de ativação.

ECOMAT, Ecológica Mato Grosso.

ED, endosperma da macaúba.

EEL, Escola de Engenharia de Lorena.

EM, endocarpo da macaúba.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária.

EP, epicarpo da macaúba.

GC-FID, Gas chromatography-Flame ionization detector.

HPLC- ELSD, *High performance liquid chromatography- Evaporative lights sattering detector*.

ICMS, Imposto Sobre Circulação de Mercadorias e Serviços.

IEC, capacidade de troca iônica.

K, constante da taxa da reação.

k_1 , constante da taxa da reação direta.

K_2 , constante da taxa da reação inversa.

k_c , coeficiente de transferência de massa (m/s).

M_A = massa molar do componente A.

M_B , massa molar do solvente.

ME, mesocarpo da macaúba.

MEV, microscopia eletrônica de varredura.

MG, monoglicérides.

MME, Ministério de Minas e Energia.

nC_1^- , número de contra-íon da resina.

nC_2^- , eletrólito aniônico presente na solução aquosa.

nX^+ , eletrólito catiônico presente na solução aquosa.

P, produto.

PH, Pseudo-homogêneo.

PIS/COFINS, Programa de Integração Social / Contribuição para Financiamento da Seguridade Social.

PNA, Plano Nacional de Agroenergia.

PNPB, Plano Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB)

r, raio do poro ou taxa de reação.

R, constante dos gases ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ou reagente.

$r_{A(\text{obs})}$, a taxa de reação estimada experimentalmente ($\text{mol}/\text{dm}^3 \cdot \text{s}$).

Re, número de Reynolds.

RSM, erro quadrático médio.

R_S , resina seca.

R_U , resina úmida.

Sc, número de Schmidt.

Sh, número de Sherwood.

T, temperatura em K.

TG, triglicérides.

U, velocidade do fluido (m/s).

UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais.

USP, Universidade de São Paulo.

V_A , volume molar do soluto na temperatura normal de ebulição (cm^3/mol).

X, conversão.

X_A , conversão da espécie A.

μ , viscosidade da solução.

μ_B , viscosidade do solvente B (cP).

ϵ , porosidade do sólido.

δ , espessura do filme.

η , fator de efetividade.

ρ , massa específica do fluido.

τ , tortuosidade do poro.

Φ , módulo de Thiele.

SUMÁRIO

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Apresentação	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Abreviaturas	ix
Introdução	1
Capítulo 1. Revisão de literatura	7
1. Matriz energética.....	7
2. Biodiesel.....	8
2.1.1 Definição.....	8
2.1.2 Tecnologias de produção do biodiesel	10
2.2 Biodiesel x diesel.....	16
2.3 Regulamentação do biodiesel	18
2.3.1 Parâmetros que influenciam o custo e rendimento do processo de produção do biodiesel.....	20
2.4 Escolha da matéria-prima	21
3. Macaúba: fonte potencial de óleo e sustentabilidade para a produção de biodiesel	26
3.1 Potencial fonte de óleo para produção de biodiesel	26
3.2 Distribuição geográfica.....	26
3.3 Cultura consorciada e agricultura familiar	28
3.4 Características da palmeira e dos frutos	29
3.5 Macaubeira (<i>acrocomia aculeata</i>) x dendê (<i>elaeis guineans</i>).....	34
3.6 Beneficiamento da macaúba	35
3.7 Trabalhos reportados pela literatura	38
4. Escolha do etanol como álcool.....	41
5. Escolha do catalisador.....	41
5.1 Características a serem consideradas.....	41
6. Resinas de troca iônica.....	42

7.	Catálise heterogênea.....	49
7.1	Definição	49
7.2	Tipos de catalisadores.....	50
7.3	Propriedades	52
8.	Cinética de reações heterogêneas	53
8.1	Transferência de massa externa.....	54
8.2	Transferência de massa interna.....	55
8.3	Adsorção e dessorção	60
8.4	Reação na superfície do catalisador.....	61
9.	Modelos cinéticos para catálise heterogênea	64
9.1	Estudo cinéticos e modelagem reportados na literatura	65
10.	Otimização do processo - planejamento experimental	70
	Capítulo 2.Preparação, caracterização e seleção de matérias primas, configuração do sistema proposto para a síntese de ésteres etílicos e desenvolvimento de método para determinação da conversão de AGL	76
1.	Introdução.....	76
2.	Metodologia.....	78
2.1.	Reagentes	78
2.2.	Obtenção do óleo de macaúba de baixa acidez	80
2.3.	Pré-tratamento e caracterização do óleo de polpa de macaúba.....	81
2.4.	Desenvolvimento de método para estimar a conversão por hplc-elsd.	83
2.5.	Síntese de ésteres etílicos	85
2.6.	Análise da eficiência das resinas de troca iônica para a produção de ésteres etílicos.	86
3.	Resultados.....	89
3.1.	Caracterização do óleo de polpa de macaúba.....	89
3.2.	Desenvolvimento do método para estimar a conversão por hplc.....	92
3.3.	Síntese de ésteres etílicos	94
3.4.	Análise da eficiência das resinas de troca iônica para a produção de ésteres etílicos	95
	Capítulo 3. Estudo da influência e otimização multivariada dos parâmetros operacionais na síntese de ésteres etílicos empregando a resina catiônica (purolite CT275).	100
1.	Introdução.....	100
2.	Metodologia	102

2.1	etapa de triagem	102
2.2	metodologia de superfície de resposta	103
2.3	análise estatística.....	104
3.	Resultados	104
3.1	etapa de triagem avaliada pela anova.....	104
3.2	modelagem rsm, otimização e análise anova.....	108
Capítulo 4. Estudo e modelagem cinética da reação de esterificação via catálise heterogênea utilizando óleo de macaúba, resina purolite CT275 e rota etílica		112
1.	Introdução.....	112
2.	Metodologia	114
2.1.	Efeito da transferência de massa na cinética da reação	114
2.2.	Efeito da temperatura na cinética da reação	115
2.3.	Modelagem cinética.....	116
3.	Resultados	119
3.1.	Efeito de transferência de massa na cinética da reação	119
3.2.	Efeito da temperatura na cinética da reação	120
3.3.	Modelagem cinética.....	122
Capítulo 5. Caracterização do produto e catalisador.....		134
1.	Introdução.....	134
2.	Metodologia	135
2.1.	Caracterização do produto	135
2.2.	Caracterização do catalisador	135
3.	Resultados	137
3.1.	Caracterização do produto	137
3.2.	Caracterização do catalisador	138
Conclusão geral e perspectivas futuras		143
Referências		146
Cálculos		159

INTRODUÇÃO

Suprir a demanda energética mundial tem sido um grande desafio para nossa sociedade. Desde o século passado, os combustíveis derivados do petróleo têm sido a principal fonte de energia (KRIEGLER *et al.*, 2017; CALVIN *et al.*, 2017; RAMOS *et al.*, 2017). Porém, eles são de origem fóssil e fonte finita, impactam o meio ambiente e seus preços oscilam muito, o que corrobora para que as nações invistam em novas alternativas de energia com o intuito de reduzir a dependência em relação a esse suprimento (ZHANG *et al.*, 2018). O uso em larga escala de energia proveniente da biomassa é apontado como uma grande opção que poderia contribuir para o desenvolvimento sustentável nas áreas: ambientais; sociais e econômicas (CALVIN *et al.*, 2017; RAMOS *et al.*, 2011).

O biodiesel é um biocombustível alternativo com propriedades semelhantes ao petrodiesel (KADAPURE *et al.*, 2017), sua pesquisa cujo investimento aumentou drasticamente nos últimos anos é uma das áreas mais promissoras quando se trata de bioenergia (ZHANG *et al.*, 2018). Ele possui potencial para abastecer parcela da demanda de energia com a diminuição dos gases de efeito estufa e, conseqüentemente, diminuir o aquecimento global (MAHTO *et al.*, 2016). O processo de transesterificação por catálise básica homogênea é o processo mais comum utilizado para a produção industrial de biodiesel, uma vez que os catalisadores são facilmente acessíveis e o processo ocorre com uma reação rápida de alta conversão em ésteres metílicos (biodiesel). Essas características proporcionam um processo econômico viável para a produção industrial (SANTOS *et al.*, 2018), no entanto, o preço do biodiesel é alto quando comparado ao petrodiesel. As matérias-primas utilizadas e a natureza do processo de purificação do produto influenciam fortemente o custo de produção do biodiesel (SANTOS *et al.*, 2018). Dessa forma, vários autores estão investigando novas fontes oleaginosas e novos processos que diminuam o preço do biodiesel tornando mais competitivo no mercado de combustíveis (KADAPURE *et al.*, 2017; KARNJANAKOM *et al.*, 2016; LIEU *et al.*, 2016; MUTHUKUMARAN *et al.*, 2017; NAJDANOVIC-VISAK *et al.*, 2017).

Nesse sentido, esse trabalho propôs investigar um novo processo para contribuir com as pesquisas relacionadas ao uso do óleo da macaúba (*Acrocomia aculeata*) para se produzir biodiesel, que vêm sendo realizadas por diversos autores como CESAR *et*

al. (2015); EVARISTO *et al.* (2016); IHA *et al.* (2014); MACHADO *et al.* (2016). Essa espécie foi selecionada no presente estudo por possuir uma capacidade de produção de aproximadamente 6,2 t de óleo/ha/ano (SILVA *et al.*, 2016a) maior que o óleo de soja (cerca de 0,5 toneladas de óleo/ha/ano), a principal oleaginosa utilizada na fabricação do biodiesel no Brasil (RIBEIRO *et al.*, 2017). É uma matéria-prima mais barata que a soja, principalmente por não ser uma “*commodity*” e não competir com o setor de produção de alimentos, uma vez que o óleo de polpa da macaúba, geralmente apresenta alto teor de acidez, o que o torna inadequado para uso como alimento (CÉSAR *et al.*, 2015). Além disso, a palmeira de macaúba possui uma cultura perene que possui alta resistência a pragas e variações de temperatura e a capacidade de crescer em áreas de baixa incidência de chuva, o que contribui para que a produção em larga escala seja mais sustentável, conforme exigido pelo setor de bioenergia (CÉSAR *et al.*, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2017; SOUZA *et al.*, 2016). Além disso, seus frutos podem ser totalmente aproveitados gerando diferentes produtos e coprodutos, o que agrega valor a cadeia produtiva e a torna mais sustentável (SOUZA *et al.*, 2016).

Esta tese de doutorado é parte do intenso trabalho de avaliação do potencial do fruto de macaúba, que vem sendo desenvolvido, no decorrer dos últimos anos, pelo laboratório de Termodinâmica Aplicada a Processos (DEQ-UFMG) coordenado pelas professoras Dra. Érika C. Cren e Dra. Maria Helena C. Andrade. O grupo de pesquisa tem acumulado larga experiência no conhecimento das aplicações do fruto de macaúba. A biometria do fruto para a produção de óleos foi estudada por FARIAS (2010) e o monitoramento das características do fruto ao longo do processo de colheita e refino do óleo foi feita por QUEIROZ (2016). O reaproveitamento dos coprodutos também foi investigado por meio dos trabalhos de SILVEIRA (2014), a qual avaliou o aproveitamento da torta residual proveniente da extração do óleo para produção de farinha destinada à alimentação humana; RIOS (2015) avaliou a aplicação do endocarpo como carvão ativado para adsorção seletiva de ouro em rejeitos de mineração. Já CALLEGARI (2015) reportou a utilização do óleo da amêndoa para fabricação de cosméticos; FONSECA (2016) pesquisou a extração do óleo residual da torta da amêndoa e da polpa e BOLINA (2017) estudou a extração e fracionamento de fibras alimentares por rota química e enzimática dos farelos de polpa e amêndoa de Macaúba.

O uso do óleo de macaúba para a produção de biodiesel também foi investigado pelo grupo de pesquisa desenvolvido no laboratório de Termodinâmica

Aplicada a Processos (DEQ-UFMG), por meios dos trabalhos de PEREIRA (2014), REZENDE (2015) e SILVA (2016). O primeiro desenvolveu um processo para a produção por meio da transesterificação por catálise homogênea com aquecimento por irradiação com micro-ondas. Já no segundo, REZENDE (2015) investigou a remoção de ácidos graxos visando o acoplamento em usinas de biodiesel e SILVA (2016) investigou a predição de propriedades, modelagem e simulação de processos de conversão de óleos vegetais em biocombustíveis por rota convencional e desoxigenação. No entanto, as pesquisas anteriores desenvolvidas pelo grupo de pesquisa trabalharam com óleo de melhor qualidade (acidez e umidade mediana), já o presente trabalho inova em utilizar um óleo bem degradado com acidez elevada (80,6% em massa), que atualmente é a realidade dos óleos obtidos por algumas cooperativas que o extraem da macaúba, e é também pouco reportado na literatura.

O processo de transesterificação homogênea, normalmente utilizado, torna-se inviável utilizando óleos com elevado teor de acidez e alta umidade devido à formação de reações secundárias como a saponificação, que requer processos de separação mais caros (SULAIMAN *et al.*, 2017). A proporção de ácidos graxos livres (AGL) não deve exceder 0,5% em massa e o teor de água deve ser inferior a 0,3% em massa (ALEGRÍA E CUELLAR, 2015). Desse modo, necessita-se desenvolver um novo processo para se utilizar o óleo de macaúba. Um processo alternativo que vem sendo reportado é o uso de catalisadores heterogêneos, os quais apresentam como vantagens a facilidade de recuperação e reúso do catalisador, dispensa a etapa de neutralização e não possui restrições do teor de acidez e umidade (ALTAMIRANO *et al.*, 2016, BASSO *et al.*, 2014). Netsa tese de doutorado, optou-se por trabalhar com resinas macroporosas de troca iônica (sólidos poliméricos). Elas atraíram considerável atenção por causa de suas múltiplas vantagens como catalisador heterogêneo: principalmente, pela fácil recuperação e separação. Além do mais, apresentam macroporos que facilitam o acesso dos reagentes aos sítios ativos (JAYA *et al.*, 2015; GOMES *et al.*, 2016; HE *et al.*, 2015). Esse tipo de catalisador também pode ser utilizado em operações de longo prazo, não causam a corrosão de equipamentos e não possuem restrição ao teor de acidez (MA *et al.*, 2015).

Além disso, percebe-se a necessidade de aprimorar os parâmetros operacionais do processo (MUTHUKUMARAN *et al.*, 2017). A relação molar álcool/óleo, tipo e concentração de catalisador, temperatura e tempo de reação, velocidade de agitação são alguns dos fatores que podem influenciar a produção de ésteres alquílicos (ONUKWULI *et*

al., 2017). A otimização da reação de esterificação requer um grande número de experiências e ferramentas matemáticas que podem prever o efeito de cada parâmetro de processo da reação e suas interações (ONUKWULI *et al.*, 2017). Neste trabalho, utilizou-se um planejamento experimental fatorial fracionário, o qual é eficaz para avaliar os efeitos e interações dos parâmetros do processo numa etapa de triagem, com um número reduzido de experimentos. Já a superfície de resposta, utilizada posteriormente nesta tese, é uma ferramenta promissora para projetar experiências, construir modelos, analisar os efeitos dos fatores e examinar as condições ideais (MUTHUKUMARAN *et al.*, 2017). Nos últimos anos, a superfície de resposta foi amplamente utilizada para modelagem e otimização de muitos estudos na produção de biodiesel (DHARMA *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2015; MUTHUKUMARAN *et al.*, 2017; ONUKWULI *et al.*, 2017).

A relação complexa entre as propriedades químicas e físicas das resinas e o desempenho catalítico deve ser compreendida. Dessa forma, o estudo da cinética da reação é essencial para determinar a taxa de produção, o consumo de energia e a minimização do processo; todos os parâmetros importantes para determinar a aplicabilidade industrial (ZHANG *et al.*, 2012). Diferentes abordagens são citadas na literatura na tentativa de modelar as cinéticas das reações via catálise heterogênea, que apresentam vantagens e desvantagens (FLORENT *et al.*, 2016; GURAV *et al.*, 2014; KONWAR *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2017; MAHTO *et al.*, 2016; QING *et al.*, 2011; LUX *et al.*, 2015; RATTANAPHRA *et al.*, 2011; SHARMA *et al.*, 2012; TARAKCI e ILGEN, 2018). Modelos mais simples são de fácil utilização, porém podem não descrever completamente o sistema. Modelos mais complexos são aplicáveis para modelagem da taxa de reação durante todo o curso da reação, porém requerem métodos computacionais complicados, que podem não ser tão benéficos para fins de engenharia (MILADINOVIC *et al.*, 2014).

Segundo LEVENSPIEL (1999), o projeto de reatores e *scale-up* são essenciais para selecionar um modelo que represente razoavelmente a configuração do sistema. Um modelo simples razoável é melhor que um preciso e detalhado que não representa o sistema. Nesse sentido, esse trabalho visou testar os modelos cinéticos mais simples para descrever o comportamento cinético das reações heterogêneas e verificar a eficácia dos mesmos. Para tanto, investigou-se a cinética da reação em batelada da esterificação para produzir éster etílico utilizando resina de troca catiônica (Purolite CT275) como catalisador. Os modelos pseudo-homogêneos de primeira e segunda ordem foram testados, a fim de se determinar os parâmetros cinéticos como a taxa de produção, energia de

ativação, constante cinética e o consumo de energia pouco abordados na literatura quando se trabalha com o óleo de macaúba.

A parte experimental desta tese foi desenvolvida em colaboração com o grupo de pesquisa do Laboratório de Ensaio de Combustíveis (DEQUI-UFMG) com o apoio especial da Prof. Dra. Vanya M. D. Pasa e em colaboração com o professor Dr. Fábio R. M. Batista (EEL-USP). Espera-se que os dados experimentais obtidos neste trabalho sejam no futuro utilizados na revisão e extensão de modelos preditivos para matérias-primas com alta acidez, e o ajuste de parâmetros dos modelos cinéticos possam ser utilizados na simulação e otimização de processos de produção industrial de óleos provenientes da polpa de macaúba.

Dessa forma, o objetivo geral dessa tese de doutorado foi explorar o potencial do óleo de macaúba na produção de biodiesel, com o intuito de incentivar a indústria a investir nessa matéria-prima alternativa. Desenvolver, otimizar um processo alternativo de produção de biodiesel via catálise heterogênea e rota etílica, que seja mais sustentável, assim como prever o comportamento cinético do sistema proposto para auxiliar na otimização e simulação de processos industriais que visem a produção desse biocombustível.

O objetivo geral desta tese foi alcançado mediante a execução dos seguintes objetivos específicos:

- ✓ Exploração do óleo da polpa de macaúba como matéria-prima não comestível e de baixo custo para a produção de biodiesel.
- ✓ Substituição de metanol por álcoois obtidos de forma sustentável, como o etanol proveniente da cana de açúcar, que tem a vantagem de produzir uma fonte de energia 100% renovável.
- ✓ Desenvolvimento de um processo de produção de biodiesel mais flexível quanto ao teor de ácidos graxos livres e umidade da matéria-prima.
- ✓ Investigação da aplicabilidade das resinas de troca-iônicas (Purolite CT275, Purolite A500/2788, Amberlyst A26OH) na produção de ésteres etílicos.
- ✓ Realização de um estudo da relação multivariada entre os principais parâmetros operacionais (razão molar álcool/óleo, quantidade e tipo do catalisador, temperatura, velocidade de agitação) para avaliação da influência das variáveis por meio do

planejamento experimental 2_{IV}^{4-1} fatorial fracionário e otimização do desempenho do processo de produção de biodiesel via superfície de resposta.

- ✓ Avaliação do comportamento cinético do sistema estudado por meio dos modelos mais utilizados em sistemas catalíticos heterogêneos e determinação dos parâmetros cinéticos.
- ✓ Caracterização e reúso do catalisador.

CAPÍTULO 1

REVISÃO DE LITERATURA

1. MATRIZ ENERGÉTICA

A energia é essencial para o desenvolvimento econômico e para a qualidade de vida dos povos de todos os países (CALVIN *et al.*, 2017). O mundo atual configura-se em um cenário em que o alto crescimento econômico é combinado com padrões de produção e consumo exorbitante de materiais, que apresentam uma forte dependência de recursos de combustíveis fósseis (KRIEGLER *et al.*, 2017). Projeções apontam que o consumo de energia no Brasil crescerá a taxas superiores às das últimas décadas e que a expansão da oferta energética poderá superar o dobro da atual capacidade instalada em todos os segmentos, especialmente os de petróleo, gás natural, etanol e eletricidade (EPE, 2016). Então, suprir a demanda energética mundial será um grande desafio para a sociedade. Assim, conhecer a estrutura de consumo de fontes energéticas é uma das chaves para analisar os desafios com o quais se enfrentará no futuro (ZHAO, 2017).

A oferta mundial de energia está distribuída de forma que a maior parte da demanda, cerca de 80 %, ainda é suprida por fontes fósseis de energia, tais como: óleo, gás e carvão, e apenas aproximadamente 13,5 % representam as energias renováveis e 5 % as energias nucleares, segundo a Agência Internacional de Energia (EPE, 2016). Já no Brasil, a repartição da oferta interna de energia está mais bem distribuída, sendo que a participação de renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo em 2015 com uma participação de 41,2 %, com pequeno crescimento devido particularmente à queda da oferta interna de petróleo e derivados (7,2%) (EPE, 2016).

As oscilações do preço do barril de petróleo contribuem para que as nações invistam em novas fontes alternativas de energia para que o mercado da oferta de seus produtos reduza a dependência em relação ao suprimento. Ainda mais que cerca de 80% das reservas comprovadas de petróleo no mundo estão localizadas nos países do Oriente

Médio, que enfrentam constantes conflitos políticos contribuindo para instabilidade do preço do petróleo (ZHAO, 2017). Esse investimento em novas fontes de energia tem sido visto por muitos países como uma questão estratégica para a manutenção do desenvolvimento e segurança nacional. Aliados a estes fatores, a lembrança constante de que combustíveis de origem fóssil representam uma fonte finita de energia e que seu uso ao longo de muitos anos tem acarretado graves impactos ambientais reforçam ainda mais a necessidade de desenvolvimento de tecnologias limpas, que sejam viáveis técnica e economicamente (KRIEGLER *et al.* 2017).

Dessa forma, percebe-se que a demanda global por petróleo é crescente e um dia o mundo simplesmente não será capaz de produzi-lo em escala suficiente para atender a energia demandada para o transporte. Esta lacuna de energia poderá ser preenchida com combustíveis alternativos (ZHAO, 2017). Incluem-se entre eles: eletricidade, gás natural comprimido, gás natural liquefeito, hidrogênio, etanol e biodiesel. Estes combustíveis podem ser produzidos por gás natural, carvão, energia nuclear e fontes renováveis, como energia hidrelétrica, eólica, solar e biomassa. Entender que tipo de combustível dominará o mercado alternativo de combustíveis para transporte é fundamental para que os formuladores de políticas tomem decisões acertadas para desenvolver combustíveis alternativos (ZHAO, 2017). Atualmente, pesquisa sobre biodiesel é uma das áreas mais promissoras quando se trata de biocombustíveis e seu investimento aumentou drasticamente nos últimos anos (ZHANG *et al.*, 2018).

2. BIODIESEL

2.1. DEFINIÇÃO

De acordo com a Legislação Federal, nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, conceitua-se o biodiesel como “um combustível derivado de biomassa renovável para a utilização em motores de combustão interna por ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, 2005). Pode ser produzido por meio de óleo vegetal, gordura de origem animal e até mesmo de óleos e gorduras residuais (FERNANDES *et al.*, 2015)

O biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres alquílicos de cadeia linear obtida da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal utilizando álcool e catalisador. A Figura 1 mostra sua estrutura química geral, a qual R1 e R' representam o grupo alquila do ácido graxo e álcool, respectivamente (LOBÔ *et al.*, 2009). Ele possui características químicas semelhantes ao diesel mineral, podendo ser utilizado puro ou misturado ao óleo diesel em motores de ciclo diesel e outros tipos de equipamentos sem que os mesmos necessitem de alterações, pois é livre de compostos sulfurados e aromáticos, não é tóxico nem corrosivo e, por ser renovável, não contribui para a intensificação do efeito estufa (ANP, 2016).



Figura 1: Fórmula química genérica do biodiesel.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os óleos vegetais e gorduras de maior abundância na natureza são constituídos por diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos graxos livres ou ácidos graxos associados, que formam outras classes de compostos químicos como glicerídeos (formados pela condensação entre ácidos graxos e o glicerol). Esses compostos são classificados de monoglicerídeos, diglicerídeos ou triglicerídeos, dependendo se uma, duas ou três moléculas de ácido graxo, respectivamente, se associam covalentemente ao glicerol. É importante salientar que os triglicerídeos podem ser formados por ácidos graxos iguais ou diferentes entre si (RAMOS *et al.*, 2017). Uma convenção de nomenclatura simplificada de ácidos graxos consiste em colocar a letra C e dois números separados por um símbolo de dois pontos. C refere-se ao elemento carbono, o primeiro número refere-se ao número de átomos de carbono na cadeia e o segundo número refere-se ao número e ligações duplas carbono-carbono na cadeia do ácido graxo (HOEKMAN *et al.*, 2012). A Figura 2 mostra as espécies predominantes de ácidos graxos nos óleos vegetais e gorduras que dão origem ao biodiesel, são elas: ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18: 2) e ácido linolênico (C18:3).

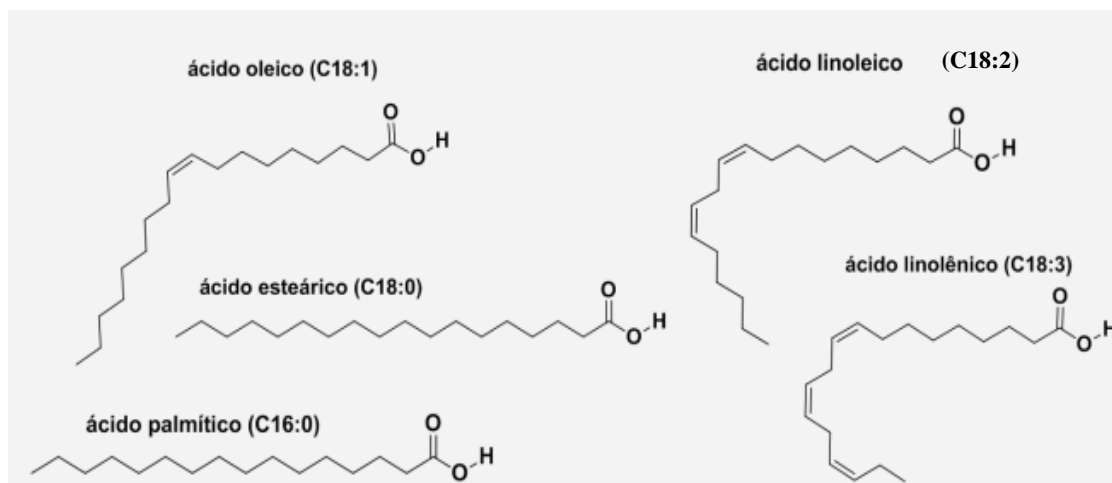


Figura 2: Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural.

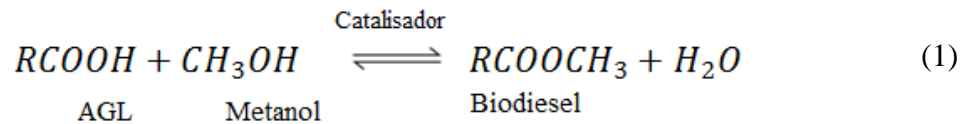
Fonte: RAMOS *et al.* (2017).

2.2. TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel é obtido pela reação de esterificação e /ou transesterificação dos óleos e gorduras de várias origens. Dessa forma, qualquer tipo de óleo e gordura proveniente de animais, plantas ou micro-organismos podem ser usados como matéria-prima para produção de biodiesel. Ressalta-se que o uso destas matérias-primas pode ser empregado em diferentes processos, com o uso de diferentes rotas catalíticas para a produção de biodiesel (TINTOR *et al.*, 2015).

Esterificação

Esterificação consiste em uma reação entre ácidos graxos livres (AGL) presentes no óleo (vegetal ou gordura animal) com álcool e ocorre a produção de ésteres alquílicos e água. Nessa reação, não ocorre a formação do coproduto glicerina, pois os AGL não estão ligados às moléculas de glicerol, eles não apresentam essa molécula como subproduto da reação, e sim a água (OLIVEIRA, 2014). A Equação 1 representa a reação de esterificação no qual um mol de ácido graxo livre ao reagir com um mol de álcool de cadeia curta é convertido em um mol de éster monoalquílico (biodiesel) e um mol de água (CSERNICA *et al.*, 2010).



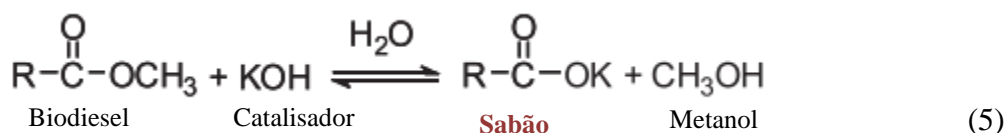
A reação de esterificação é importante principalmente quando se possui matérias-primas com alta concentração de ácidos graxos livres, que se forem esterificados na presença de catalisador básico poderão reagir com o mesmo neutralizando-os numa reação de saponificação, por isso a reação de esterificação geralmente utiliza-se catalisador ácido, a fim de evitar essa reação concorrente (OLIVEIRA, 2014). Contudo, os sistemas de catalisadores ácidos homogêneos não são amplamente utilizados devido à sua potência corrosiva aos equipamentos, eficiência reduzida, alta temperatura requerida na operação, a etapa adicional de neutralização da massa reacional e a difícil separação do catalisador do fluxo de produção, implicando custos elevados para o processo (FENG *et al.*, 2010; REINOSO, 2015).

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 (GERIS *et al.*, 2007). Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador (básico ou ácido) produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (RAMOS *et al.*, 2011). As Equações 2, 3 e 4 apresentam as reações que envolvem o processo, sendo composto de uma sequência de três reações consecutivas, na qual mono e diglicerídeos são formados como intermediários. Para que a reação de transesterificação ocorra completamente, é necessário que três mols de álcool reajam com um mol de triglicerídeo. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o álcool geralmente é adicionado em excesso para aumentar a produção do éster, bem como permitir separação do glicerol formado com maior facilidade (GERIS *et al.*, 2007).

2015), pois acima desses valores ocorre a formação de uma reação secundária conhecida como saponificação.

A reação de saponificação mostrada pela Equação 5 é causada pela hidrólise básica dos ésteres metílicos ou a reação dos ácidos graxos livres com o catalisador básico levando a formação de sais de ácidos graxos, mais conhecido como sabão (RINALDI *et al.*, 2007). Essa reação conduz a alguns problemas como: o consumo de base utilizada na catálise da transesterificação do óleo vegetal ou animal com álcool de cadeia curta e a estabilização da emulsão biodiesel/glicerol devido à presença do sabão na mistura reacional, o que prejudica na separação de fases dos mesmos. Além do mais, o alto teor de sabão no biodiesel pode provocar problema técnico nos motores devido à formação de depósitos e corrosão dos mesmos (RINALDI *et al.*, 2007). Dessa forma, a etapa de purificação do produto torna-se crítica, necessitando de várias operações unitárias, o que encarecem o processo (CORDEIRO *et al.*, 2011).



São muitas as rotas investigadas e registradas na literatura para obtenção do biodiesel (SILVA, 2013). A Figura 3, a seguir, esquematiza os principais processos.

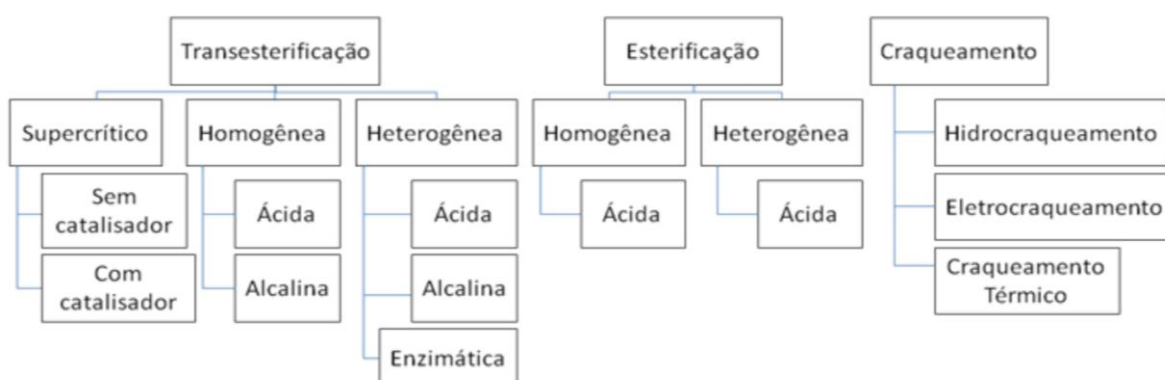


Figura 3: Esquema com os principais processos para produção do biodiesel.

Fonte: SILVA (2013).

Produção industrial

O ciclo de vida do biodiesel começa com a produção de matérias-primas, o transporte, a produção de biodiesel e finalmente o controle de qualidade do combustível (NASIR *et al.*, 2013). Sua produção na indústria normalmente é conduzida via transesterificação em meio alcalino via catálise homogênea (RAMOS *et al.*, 2017). A Figura 4 expõe um fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel a partir de oleaginosas como a soja, o girassol, o nabo forrageiro, o amendoim (RAMOS *et al.*, 2011). Conforme mostrado no fluxograma, os grãos são prensados a frio e o óleo extraído é conduzido para o tanque de armazenamento de óleo bruto. Posteriormente, o óleo é transferido para o tanque de neutralização, no qual é feito um pré-tratamento dos óleos que apresentem um teor de ácidos graxos livres superiores a 2,5% em massa, com o objetivo de diminuir a reação concorrente de saponificação de ácidos graxos livres com o catalisador básico (OLIVEIRA, 2014). Normalmente, esse pré-tratamento consiste em neutralizar os ácidos graxos livres e convertê-los em ésteres alquílicos por meio de uma reação de esterificação ácida. Em seguida, o óleo neutralizado vai para o tanque de óleo neutro, no qual posteriormente será conduzido para o reator 1. O metanol e o catalisador básico são solubilizados por um taque de mistura e em seguida são direcionados para o reator 1, que já continha o óleo pré-tratado. O reator 1 consiste em um reator de mistura em batelada sob aquecimento, normalmente 60°C, no qual ocorre a reação de transesterificação e produção de biodiesel e co-produtos (RAMOS *et al.*, 2011).

As plantas de pequeno porte geralmente utilizam reatores em batelada, mas a maioria das plantas de grande porte utiliza processos contínuos como reatores de mistura perfeita ou reatores pistonados ou a combinação desses em série. A reação é muitas vezes realizada em duas etapas, na primeira etapa 80% do álcool e do catalisador são adicionados ao óleo no Reator 1, depois o produto derivado dessa reação de transesterificação passa por um processo de separação do glicerol formado na reação. Na sequência o material restante é conduzido para um segundo reator (Reator 2) em que recebe o restante da carga de 20% de álcool e catalisador para concluir a reação. Este sistema dá condições de se atingir uma reação completa com o potencial de poder empregar menos álcool que processos em uma única etapa (OLIVEIRA, 2014).

Posteriormente, o biodiesel produzido é separado da glicerina bruta por decantadores e purificado por uma série de operações de neutralização, lavagens e secagem

até a obtenção dos ésteres metílicos (biodiesel) (RAMOS *et al.*, 2011). É produzida uma grande quantidade de efluentes nessa etapa de purificação, que posteriormente são direcionadas para estações de tratamento de efluentes (ETE) para serem tratados (SOUSA *et al.*, 2016). Vale ressaltar que este fluxograma não inclui nenhum tratamento complementar da glicerina bruta e que a reciclagem do metanol foi representada a partir dos destiladores, o que não necessariamente representa uma situação ideal de produção (RAMOS *et al.*, 2011).

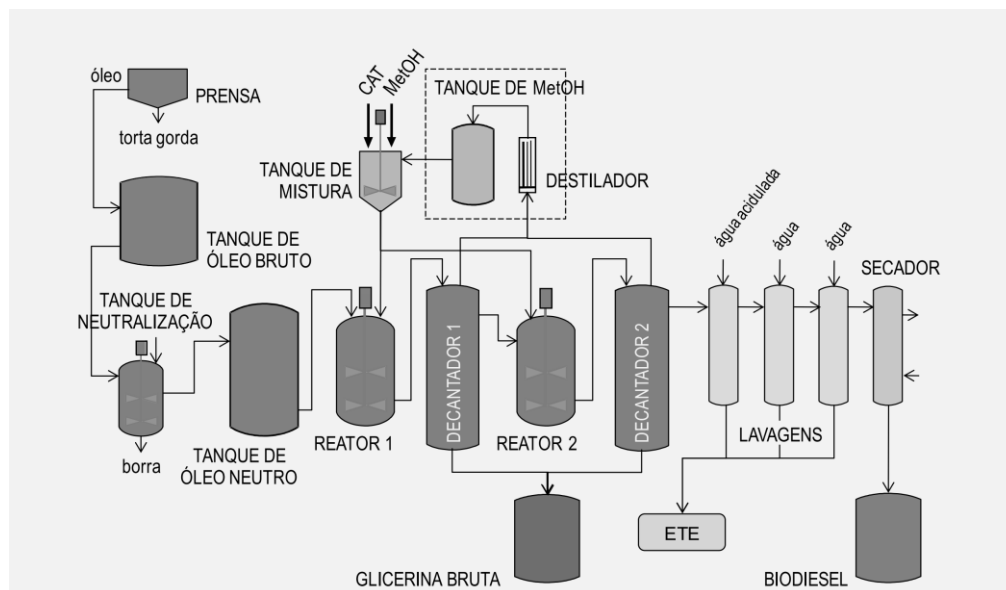


Figura 4: Fluxograma simplificado para o processo de produção de biodiesel via catálise homogênea em meio alcalino.

Fonte: RAMOS *et al.* (2011).

A quantidade de efluente gerado durante o processo, principalmente na etapa de lavagens, é muito grande. Esse efluente muitas vezes não pode ser reutilizado se tornando um grande estorvo para a indústria, necessitando ser feito um processo de tratamento de efluente antes de ser descartado na natureza. Além de não permitir uma recuperação do catalisador usado, necessita-se sempre repor a carga desse material para cada nova reação. Dessa forma, torna-se necessário a pesquisa, o desenvolvimento e o uso de novos catalisadores que permitam o seu reúso no processo e gerem uma quantidade menor de efluentes, tornando o processo de produção do biodiesel mais econômico e ambientalmente sustentável (OLIVEIRA, 2014).

2.3. BIODIESEL X DIESEL

O biodiesel tem atraído atenção considerável, pois oferece várias vantagens sobre o diesel convencional, entre elas destaca-se sua capacidade de ser renovável, toxicidade ser desprezível e apresentar níveis mais baixos de emissão de gases de efeito estufa como: monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, partículas e hidrocarbonetos (UPRETY *et al.*, 2016). Além do mais, o plantio das matérias-primas consegue absorver grande parte do dióxido de carbono emitido na combustão do biodiesel, o que contribui para uma redução do nível de CO₂ na atmosfera e favorece os países a cumprir o Protocolo de Kyoto (ANUAR e ABDULLAH, 2016).

Outras características apreciáveis do biodiesel são: ponto de inflamação elevado, que gera maior segurança de uso e armazenagem (ANUAR e ABDULLAH, 2016); baixa viscosidade e alto índice de cetano, que contribui para um melhor funcionamento do veículo e reduz o atraso de ignição; alta lubricidade, melhora a lubrificação em bombas de combustível e unidades injetoras, diminui o desgaste e aumenta a eficiência do motor e pode ser usado sem adição de lubrificante, já que possui uma boa capacidade lubrificante (JIANG *et al.*, 2013, UPRETY *et al.*, 2016). Ele também possui a capacidade de ser utilizado em motores de ignição por compressão sem mudanças significativas em seu projeto e ainda podem ser adicionados ao diesel em 5 a 10%, em volume, prolongando seu uso, sem qualquer perda de desempenho (SOM e LONGMAN, 2011).

Mais uma vantagem que se observa é o curto tempo de operação para a produção de biodiesel. Nenhum processo de perfuração, transporte e refinação é requerido e diversas matérias-primas podem ser utilizadas e produzidas localmente facilitando a logística da cadeia produtiva. Além do mais, há uma redução da dependência dos combustíveis fósseis, uma ótima estratégia para questões de segurança energética. A prática de sustentabilidade também é estimulada por meio da promoção da agricultura familiar e o crescimento da indústria de biodiesel também pode desencadear o avanço das indústrias locais promovendo o desenvolvimento regional e melhorias das condições sócio-ambientais (ANUAR e ABDULLAH, 2016).

As principais desvantagens do biodiesel incluem aumento da produção de NO_x, que pode aumentar até 15% (SOM E LONGMAN, 2011). O NO_x é um grande responsável pela baixa qualidade do ar e contribui para a chuva ácida. No entanto, o uso de aditivos ou

alteração nos motores podem minimizar as emissões (BIODIESEL BR, 2006). A estabilidade à oxidação do biodiesel é menor que a do diesel, devido ao alto teor de oxigênio no biodiesel (ATABANI *et al.*, 2013). Outra desvantagem é quanto ao conteúdo energético, 12% menor que o diesel, o que leva a um aumento no consumo de combustível de cerca de 2-10% (ATABANI *et al.*, 2013; SOM e LONGMAN, 2011). Além do mais, 95% do biodiesel são feitos de óleo comestível, o que pode originar mais problemas econômicos, pois ao converter óleos comestíveis em biodiesel, os recursos alimentares estão sendo conduzidos para a indústria de combustíveis, e isso favorece um desequilíbrio global no mercado de oferta e demanda de alimentos (ATABANI *et al.*, 2013). Uma forma de contornar o problema seria o investimento em óleos não comestíveis para não ocorrer essa concorrência dos mercados.

Uma das principais desvantagens do biodiesel é o seu alto custo quando comparado com o diesel (ATABANI *et al.*, 2013). A Figura 5 apresenta a evolução de preços do produtor de biodiesel (B100) e de diesel no Brasil ao longo dos anos de 2013 a 2016, na mesma base de comparação (com PIS/COFINS e CIDE, sem ICMS). Observa-se que na maior parte desse período o preço do biodiesel foi superior ao preço do diesel. Em janeiro de 2016, o preço médio do biodiesel e diesel era, respectivamente, R\$ 2,44 e R\$2,06. Ou seja, o preço do biodiesel ainda estava 18 % superior à média do preço do diesel (MME, 2016). Esse preço elevado dificulta uma maior inserção do biodiesel no mercado de combustíveis.

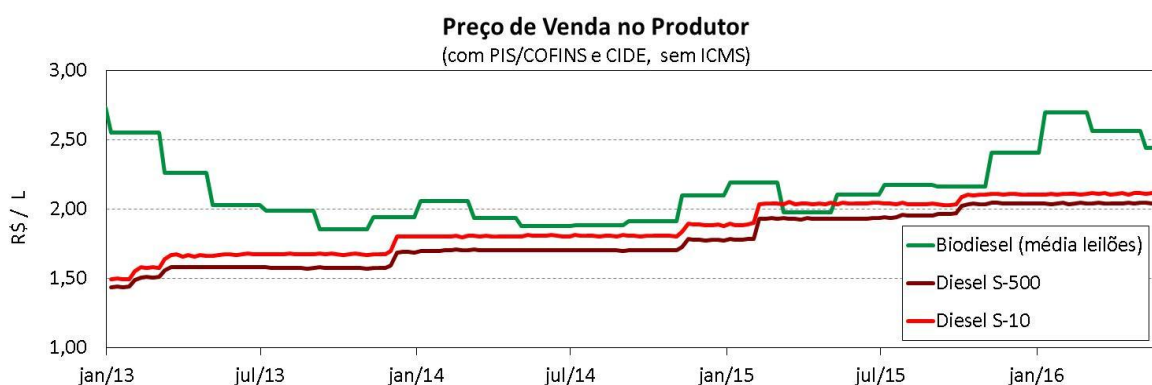


Figura 5: Evolução de preços do produtor de biodiesel e de diesel no Brasil.

Fonte: (MME, 2016).

2.4. REGULAMENTAÇÃO DO BIODIESEL

As principais ações de estruturação da demanda e oferta de biodiesel no mercado brasileiro foram regulamentadas pela Lei nº 11.097/2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; os incentivos fiscais à produção de biodiesel; os desembolsos do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) e de outras instituições financeiras; o Plano Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) e o Plano Nacional de Agroenergia (PNA) (SOUZA *et al.*, 2015).

A adição, em volume, de dois por cento de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final teve início em 2004, em caráter experimental. Entre 2005 e 2007 a comercialização passou a ser voluntária, mantendo o teor experimental de 2%. A obrigatoriedade da adição do biodiesel ao óleo diesel veio no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que instituiu legalmente que a partir de janeiro de 2008 entraria em vigor a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao óleo diesel, mistura essa conhecida como B2 (ANP, 2016). Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) como pode ser visto na Figura 6. A resolução mais atual do conselho, resolução N°23, de 9 de novembro de 2017, estabeleceu que a partir de março de 2018 a adição obrigatória passa a ser dez por cento de biodiesel ao óleo diesel (B10) (CNPE, resolução N°23, de 9 de novembro de 2017).

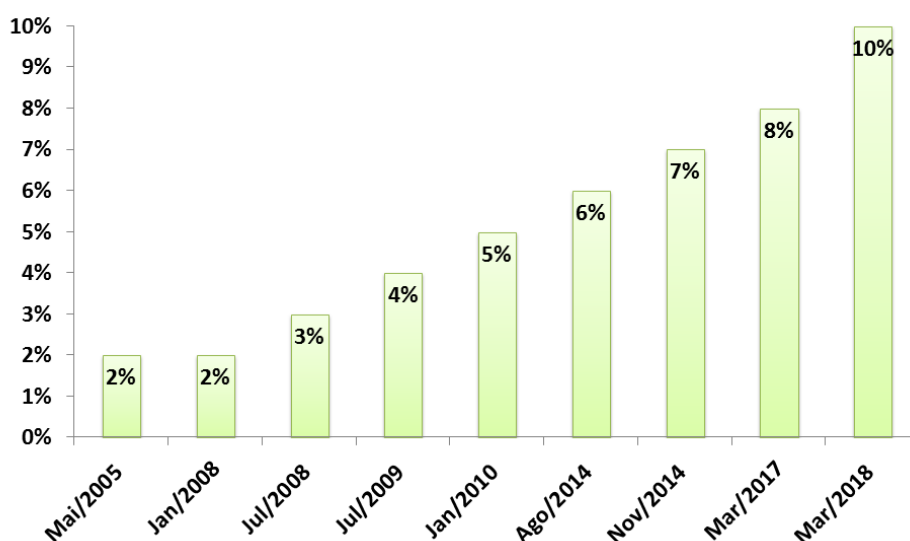


Figura 6: Evolução dos percentuais, em volume, da adição de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final.

Fonte: Autor com base nos dados reportados por ANP (2016) e CNPE (2017).

No Brasil, desde 2005, já existem algumas empresas habilitadas a produzir biodiesel a partir do uso da soja (instaladas nos estados de Mato Grosso, São Paulo e Minas Gerais), como a ECOMAT, que supriu o CERBIO/TECPAR (Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis, do Instituto de Tecnologia do Paraná) com um combustível que foi testado na frota do transporte coletivo de Curitiba/PR (MMA, 2005). A Figura 7 mostra o crescimento da capacidade instalada de biodiesel de 2005 a maio de 2016, após a implementação do PNPB. É possível observar que a capacidade instalada autorizada a operar comercialmente evoluiu rapidamente, em 2005 conquistava 64 mil m³/ano e em maio de 2016 essa capacidade já tinha aumentado mais de 100 vezes, alcançando 7,123 milhão m³/ano. Dessa capacidade, 91% são referentes às empresas detentoras do Selo Combustível Social (MME, 2016).

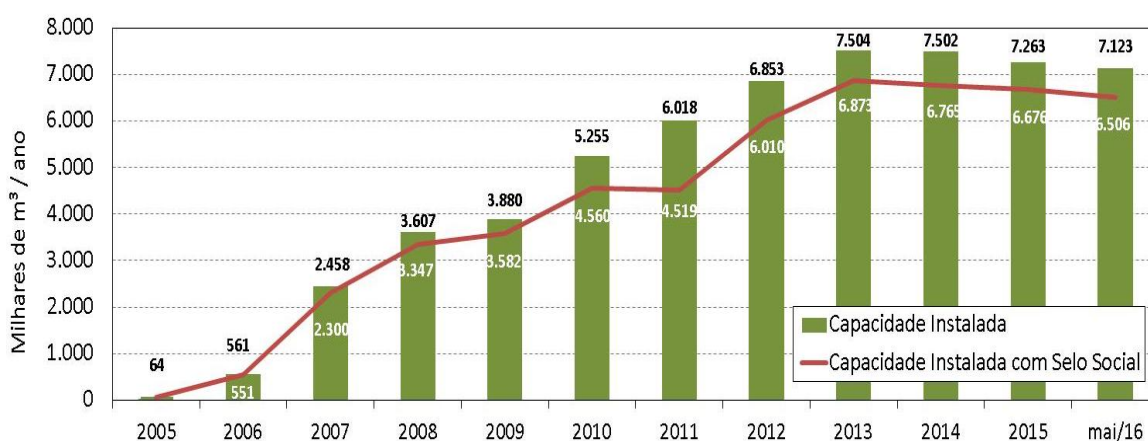


Figura 7: Capacidade Instalada de Produção de Biodiesel no Brasil.

Fonte: MME (2016).

O PNPB conseguiu consolidar a indústria de biodiesel no Brasil, como pôde ser visto pela evolução da capacidade instalada de produção (MME, 2016; SOUZA *et al.*, 2015). Entretanto, o PNPB, no que diz respeito à desregionalização, não conseguiu atingir o objetivo proposto. Por meio da Figura 8, observa-se que em maio de 2016, havia 48 unidades aptas a operar comercialmente no Brasil, sendo a maior concentração de unidades no Centro-Oeste (CO), com 21 usinas com capacidade produtiva de 2.857 mil m³/ano, e no Sul (S), com 13 usinas com capacidade instalada de 2.735 mil m³/ano (MME, 2016). As regiões Norte e Nordeste foram desprivilegiadas. Isso ocorreu pois predominou a utilização da soja, que já tinha uma cadeia produtiva já estabelecida (MME, 2016). Além do mais, a ausência de investimentos em tecnologia, a baixa qualificação, entre outros fatores prejudicaram a capacidade de produção familiar, comprometendo a capacidade de

produção de outras matérias-primas em grandes escalas, o que prejudicou a inclusão social nas regiões Norte e Nordeste (SOUZA *et al.*, 2015).

Biodiesel: Localização das Unidades Produtoras

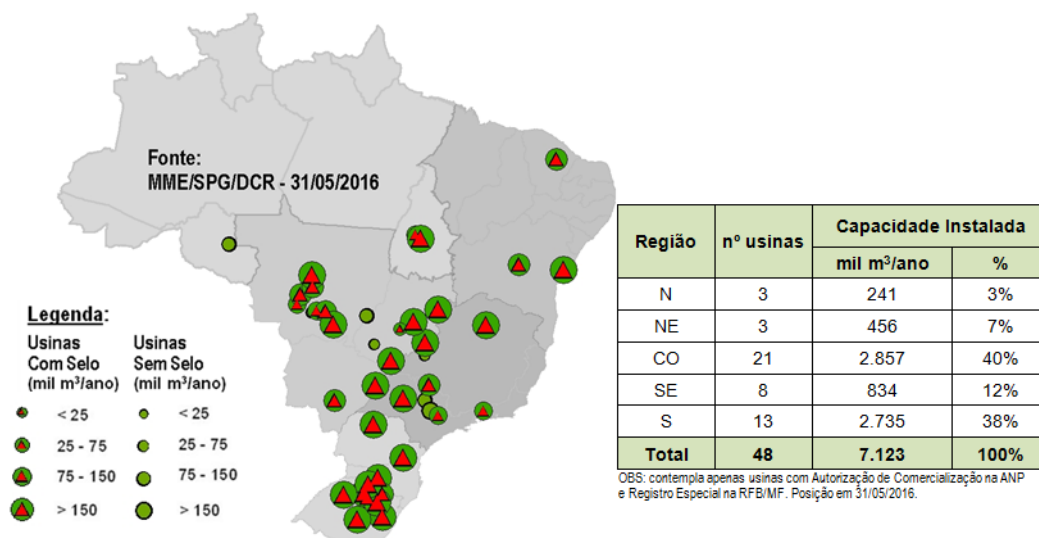


Figura 8: Localização e capacidade produtiva instalada das unidades produtoras de Biodiesel no Brasil. Fonte: MME (2016).

O PNPB, com mais de dez anos do lançamento, alavancou um grande número de investimentos privados no setor de biodiesel em praticamente todo o Brasil e o mercado brasileiro deste biocombustível deixou de ser quase inexistente para figurar entre os maiores do mundo juntamente com Estados Unidos e Alemanha, fazendo com que a análise de parâmetros comparativos a fim de sugerir propostas para o setor através de diferentes cenários ganhe cada vez mais importância no meio empresarial e acadêmico (FERNANDES *et al.*, 2015; SOUZA *et al.*, 2015).

3. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O CUSTO E RENDIMENTO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Vários fatores contribuem para o custo do biodiesel, entre eles estão inclusos os preços da matéria-prima, a capacidade da planta, a qualidade da matéria-prima, a tecnologia de processamento, a natureza do equilíbrio líquido de energia, a purificação e seu armazenamento (ANUAR e ABDULLAH, 2016; ATABANI *et al.*, 2013). Dessa forma, necessita-se avaliar a cadeia produtiva do biodiesel para estabelecer melhor quais parâmetros influenciam significativamente seu rendimento e o que pode ser alterado com desenvolvimento tecnológico para diminuir os custos e tornar seu preço mais competitivo

com outras fontes convencionais de energia e não competir com o mercado de alimentos (ATABANI *et al.*, 2013).

3.1. ESCOLHA DA MATÉRIA-PRIMA

Aspectos a serem considerados

O maior desafio para a organização da cadeia produtiva de qualquer biocombustível é a fase agrícola do projeto, pois é a que apresenta o maior risco (AGEITEC, 2017). Além do mais, a matéria-prima fonte de óleo para a produção de biodiesel, normalmente é o fator que mais contribui para o custo final do biodiesel, dessa forma sua avaliação é extremamente importante para se tentar reduzir o custo do biodiesel (CALVIN *et al.*, 2017).

É necessário reconhecer a viabilidade técnica para se selecionar a matéria-prima mais adequada para se produzir biodiesel em uma determinada região. Essa viabilidade depende da sua competitividade tanto técnica quanto econômica e socioambiental, passando inclusive por importantes aspectos como: o teor de óleo vegetal contido na matéria-prima por unidade de massa ou por unidade de volume; complexidade exigida no processo de extração; produtividade por unidade de área; balanço de energia gerada por uma unidade de energia gasta; equilíbrio agronômico; atenção requerida a diferentes sistemas produtivos; ciclo de vida da planta (sazonalidade); sua adaptação territorial; disponibilidade de terra, práticas de cultivo; água requerida e disponível. Ainda são avaliados: a emissão de gases de efeito estufa; custos logísticos (transporte e armazenagem); valor econômico direto das matérias-primas, tendo em conta os coprodutos, criação ou manutenção de emprego e impacto socioambiental de seu desenvolvimento (AGEITEC, 2017; RAMOS *et al.*, 2017; ATABANI *et al.*, 2013).

Estimativas como essas são absolutamente fundamentais para a compilação da análise do ciclo de vida do biodiesel. Sendo consideradas importantes para um país que pretende explorar o potencial energético de seus recursos naturais (biomassa) de forma sustentável. Naturalmente, uma vez comprovada a viabilidade de uma determinada matéria-prima (particularmente as mais exóticas), ainda faltará a implantação de projetos de ampliação nas escalas de produção, incluindo a realização de testes de longa duração em motores e a condução de estudos agronômicos mais aprofundados que venham a garantir sua disponibilidade nos momentos de maior demanda (RAMOS *et al.*, 2017).

Diversificação da matéria-prima

Em diversos países, existe uma dependência maior de uma ou duas culturas em virtude da viabilidade que elas possuem levando-se em conta o fornecimento contínuo e de grande escala. A Europa, por exemplo, depende basicamente do óleo de colza, enquanto os Estados Unidos se apoiam principalmente no óleo de soja, a Ásia na cultura do óleo de palma (HOEKMAN *et al.*, 2012). Já o Brasil, apesar da soja e o sebo bovino serem as principais fontes de óleo para a produção do biodiesel (MME, 2016), apresenta um grande potencial para diversificar as culturas fontes de óleo. Isso ocorre devido sua grande biodiversidade originada dos diferentes climas do Brasil, que facilita o aparecimento de espécies distintas em cada região. Além disso, as terras brasileiras apresentam uma boa qualidade do solo e disponibilidade de água doce para irrigação em escala industrial (BIODIESELBR, 2006).

A diversificação da matéria-prima é estratégica, pois o material escolhido em cada país ou região varia de acordo com sua disponibilidade local e viabilidade econômica. A produção descentralizada favorece a integração de diferentes categorias de produtores em sua cadeia produtiva (GUABIROBA, 2017), promovendo a inclusão social, preços competitivos, qualidade e suprimento do biodiesel (SOUZA *et al.*, 2015). A empresa brasileira de pesquisa e agropecuária (EMBRAPA), em 2003, levantou o potencial de cultivo de oleaginosas, mencionando a soja para as regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste, a mamona para o Nordeste e a palma para a região Amazônica. Considerou ainda o girassol, o amendoim e as palmáceas tropicais como viáveis e potenciais produtoras de biodiesel. A soja possui potencial de cultivo em todas as regiões brasileiras (MMA, 2006). Gorduras animais e óleos residuais, também apresentam disponibilidade comercial em várias regiões do país (CESAR *et al.*, 2015; GUABIROBA, 2017). A Tabela 1 apresenta as principais matérias-primas que podem ser inseridas na cadeia produtiva do biodiesel e as principais motivações regionais para sua utilização.

Tabela 1: Diferentes matérias-primas que podem ser empregadas para a extração de óleos utilizados na cadeia produtiva do biodiesel por Regiões do Brasil.

Região	Matérias-primas	Motivações
Amazônia	Óleo de palmeiras nativas, plantios de dendê em áreas de reflorestamento.	-Pequenas produções localizadas nas chamadas ilhas energéticas. -Grandes produções nos dendezaís.
Pré- Amazônia	Óleo de babaçu, de amendoim e outros, provenientes de culturas associadas.	-Exploração de babaçuais, através do aproveitamento integral do coco para fins químicos e energéticos. -Geração de renda por meio de lavouras associadas aos babaçus, amendoins, girassóis.
Semi- Árido Nordestino	Lavouras familiares de plantas oleaginosas (mamona, algodão, coco, macaúba ^a).	-Agricultura Familiar. -Gerações de ocupação e renda. -Erradicação da miséria.
Centro Oeste, Sul, sudeste.	Soja e outras culturas possíveis como a mamona, algodão, girassol e amendoim, macaúba ^a .	-Melhoria nas emissões veiculares nos grandes centros urbanos. -Regulação nos preços de óleo de soja.
Todas as regiões	Óleos residuais de frituras e resíduos industriais, matérias graxas extraídas de esgotos industriais e municipais.	-Melhor aproveitamento de materiais.

^a (CICONINI, 2012). Fonte: Adaptado de MMA (2005) e MMA (2006).

Apesar desta grande diversidade de matérias-primas que podem ser utilizadas para produção de biodiesel, atualmente, o mix energético brasileiro (Figura 9) ainda representa uma proporção muito pequena (CESAR *et al.*, 2015; GUABIROBA, 2017). Ao longo de 2008 até abril de 2016, a soja comandou a cadeia de suprimentos de matérias primas para a produção de biodiesel no Brasil com cerca de 80% de participação. Observa-se que ao longo desse período a soja caiu lentamente sua participação de 82,1 % em 2008 para 76,7% devido, principalmente, ao aumento da participação de sebo bovino, que passou nesse período de 13,1% para 17,2% (MME, 2016). O uso do algodão e dos demais

materiais graxos, juntos, representam 3,5% de participação na cadeia produtiva, participação essa muito pequena vista a capacidade de diversificação de matérias-primas que o país possui.

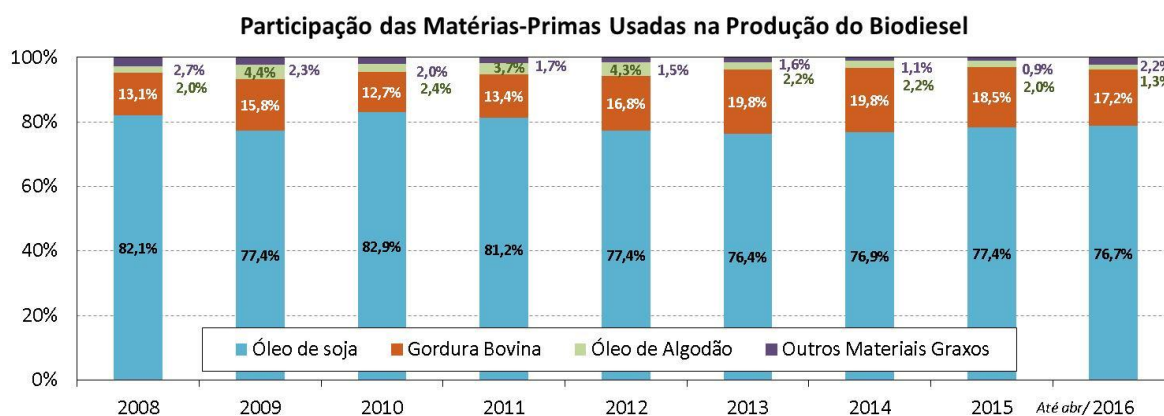


Figura 9: Participação das matérias-primas usadas na produção do biodiesel no Brasil.

Fonte: MME (2016).

Embora a soja apresente uma produção em larga escala e detenha estudos genéticos avançados que a favorecem para ser uma planta de ótimo cultivo no Brasil, que foram fundamentais na fase inicial do desenvolvimento do biodiesel, ela não é uma das oleaginosas mais favoráveis para a produção brasileira de biodiesel (LEITE e LEAL, 2007), visto que a soja apresenta baixa produtividade de óleo por fruto, concorre com a indústria de alimentos e apresenta problemas latifundiários.

O primeiro problema do uso da soja está associado ao baixo teor de óleo em suas sementes (apenas 18%) e sua baixa produtividade por área (560 kg/ha), quando comparado com culturas perenes como a Palma (2000 a 8000 kg/ha) e a Macaúba (4000 a 6200 kg/ha) (Tabela 2) (SILVA *et al.*, 2016, a). O segundo questionamento refere-se ao fato da soja ser considerada um produto alimentício, que pode levar a inflação dos alimentos e das terras para o cultivo (ANUAR e ABDULLAH, 2016). Já o outro problema observado é a ocupação dessa cultura em grandes partes do bioma do Cerrado e sua expansão em direção à Floresta Amazônica. Essa ampliação promove impactos sociais e ambientais, que envolvem desde queimadas nas áreas da Floresta Amazônica para expansão da área plantada (que correspondem a grandes percentuais de gases de efeito estufa emitidos na atmosfera), a mudanças no uso da terra e concentração latifundiária (DOMINGUES e BERMANN, 2012).

Tabela 2: Oleaginosas cultivadas no Brasil com potencial para produção de biodiesel.

Oleaginosa	Teor de óleo(%)	Cultivo	Produtividade estimada (kg/ha)
Palma (<i>Elaeis guineenses N.</i>)	22	Perene	2000-8000
Macaúba(<i>Acrocomia aculeata</i>)	9 -26 ^a	Perene	4000-6200 ^b
Pinhão manso (<i>Jatropha curcas</i>)	38	Perene	1200-1500
Amendoim (<i>Arachis hipogaea</i>)	40-60	Anual	788
Girassol (<i>Helianthus annus</i>)	40-47	Anual	774
Colza (<i>Brassica campestris</i>)	34-40	Anual	570
Soja (<i>Glycine max</i>)	18-20	Anual	560
Mamona(<i>Ricinus communis</i>)	40-60	Anual	470
Algodão (<i>Gossypium hirsutum</i>)	18-20	Anual	361
Babaçu (<i>Attalea speciosa M.</i>)	60	Perene	120

^a (NAVARRO-DÍAZ *et al.*, 2014); ^b(CESAR *et al.*, 2015).

Fonte: Adaptado de BERGMANN *et al.* (2013).

Dessa forma, é necessário estimular o desenvolvimento tecnológico de outras culturas, com maior rendimento em óleo por ha, não competidoras com as culturas alimentares, que não favorecem o desmatamento e contribuam com a diversificação das oleaginosas, garantindo a inclusão social nas diferentes regiões do Brasil. (ATABANI *et al.*, 2013). Também é conveniente um alto e contínuo investimento em Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação para selecionar as matérias-primas que atendam os parâmetros técnicos exigidos e maximizem seu potencial para uma produção em larga escala e lucrativa (AGEITEC, 2017).

Nesta nova perspectiva, o foco das pesquisas está sendo direcionado para as palmáceas, pois apresentam potencial de produzir 6.000 kg de óleo/ha ano, ao passo que as culturas anuais variam entre 500 e 1.500 kg/ha ano. Além disso, as palmáceas são viáveis em plantios de pequeno porte ou associados à agricultura familiar e ajudam no combate ao desmatamento (CESAR *et al.*, 2015).

4. MACAÚBA: FONTE POTENCIAL DE ÓLEO E SUSTENTABILIDADE PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

4.1. POTENCIAL FONTE DE ÓLEO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira nativa das regiões tropicais das Américas, que se apresenta como matéria-prima potencial para a produção de biodiesel. Esse potencial deve-se tanto pela elevada produtividade do óleo entre 4 a 6 toneladas de óleo/ha, pelo menos 10 vezes a mais do que a soja) e rendimentos dos frutos entre 25.000 e 40.000 kg de frutos/ ha/ano (CESAR *et al.*, 2015) quanto pela sua distribuição geográfica, com altas concentrações populacionais nos biomas Cerrados e Pantanal Brasileiro (RIBEIRO *et al.*, 2017). A utilização do fruto é vantajosa, já que os resíduos gerados tornam-se coprodutos que possuem diversas aplicações industriais e energéticas atendendo a vários setores do agronegócio e da indústria o que agrega valor à sua cadeia produtiva (CESAR *et al.*, 2015; MICHELIN *et al.*, 2015) e o óleo extraído não tem tradição de ser produto alimentar (PLATH *et al.*, 2016).

A aptidão agroclimática dessa cultura e sua resistência a pragas também é uma vantagem, pois aponta para a possibilidade de expansão dos plantios com pouco uso de água e sem comprometer as áreas atualmente cultivadas com culturas tradicionais e ou alimentícias. A alta adaptabilidade permite o seu cultivo em diferentes épocas do ano (CESAR *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2016, a). Outra vantagem é a capacidade do seu plantio ser consorciado com outras espécies vegetais, e ser facilmente incorporado nos sistemas agrossilvipastoris, recuperando pastagens degradadas, possibilitando uma cadeia produtiva sustentável para sua exploração (DOMICIANO *et al.*, 2015). Essas características, além de beneficiar os modelos de desenvolvimento agrícola proporcionados pelo seu cultivo no Brasil, também pode favorecer os países latino-americanos, incluindo as regiões com condições climáticas e problemas socioeconômicos limitados (CARDOSO *et al.*, 2017).

4.2. DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA

Acrocomia aculeata é uma espécie de palmeira nativa das regiões tropicais das Américas. Ocorre naturalmente no sul do México, norte da Argentina, do sul das Caraíbas

para o Paraguai e Brasil (CICONINI *et al.*, 2013). No Brasil, ela está entre as palmeiras de maior dispersão geográfica, com populações naturais ocorrendo em quase todo o território brasileiro (Figura 10) (ARAÚJO *et al.*, 2017). Suas maiores concentrações estão localizadas principalmente nos estados de Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Goiás, São Paulo, Minas Gerais e Tocantins, sendo amplamente disseminada pelas áreas do Cerrado e Pantanal (CICONINI, 2012). O Estado de Minas Gerais possui grandes populações de macaúba economicamente promissoras, entre elas as de maior ocorrência estão localizadas no Alto Paranaíba, Zona Metalúrgica e Montes Claros (VILELA *et al.*, 2014).

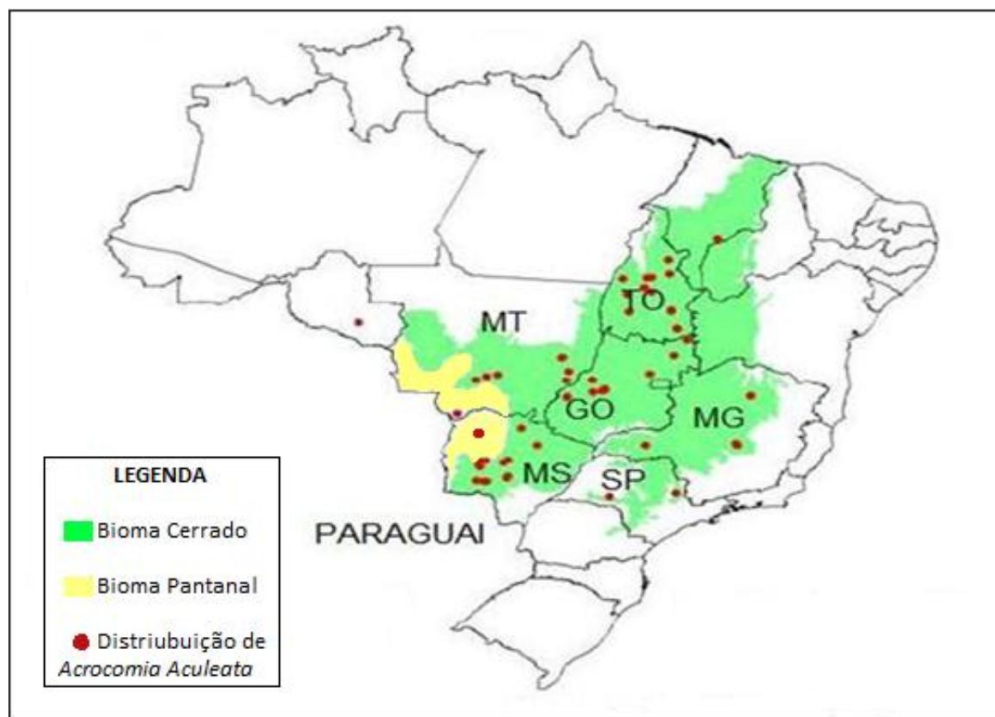


Figura 10: Distribuição de *Acrocomia aculeata* no Brasil.

Fonte: CICONINI (2012).

O Cerrado, o segundo maior bioma brasileiro, é uma área de savana, caracterizada por um longo período de tempo seco e por solos ácidos e empobrecidos em nutrientes. O Pantanal, por outro lado, engloba as áreas interiores de planície da América do Sul submetidas a longos períodos de inundação. A macaúba é encontrada em ambos os ambientes, o que demonstra sua alta capacidade de adaptação (CICONINI *et al.*, 2013). Por se adaptar bem às regiões áridas e semiáridas, a palmeira pode ser cultivada em áreas marginais ou em áreas com certo grau de degradação ambiental, contribuindo para a redução dos impactos ambientais decorrentes do sucessivo desmatamento (ARAÚJO *et al.*, 2017).

4.3. CULTURA CONSORCIADA E AGRICULTURA FAMILIAR

O porte ereto da macaúba permite a produção integrada com lavouras temporárias, nos primeiros anos após o plantio, e com pastagens, após o quarto ano. Dessa forma, seria possível otimizar o aproveitamento da propriedade, realizando um consórcio da macaúba com outra atividade rural, como mostrado na Figura 11 (EMBRAPA, 2012). Culturas agrícolas, em consórcio com povoamentos florestais, em fase de implantação, podem produzir quatro tipos de benefícios: receita adicional suficiente para atender, pelo menos, parte dos custos de implantação e manutenção inicial da floresta; benefícios para o solo e o ambiente, capazes de favorecer o desenvolvimento da espécie florestal; maior oferta de alimentos para a comunidade, sem o comprometimento de áreas exclusivamente para esse fim; oportunidade para a manutenção, junto às empresas, de um contingente adicional de mão-de-obra (MACHADO *et al.*, 2010).

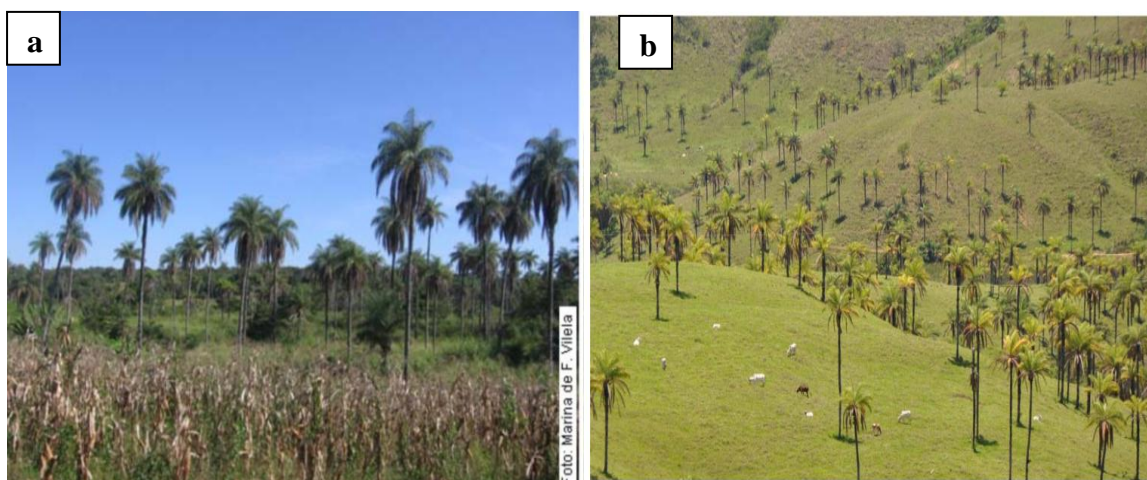


Figura 11: Ocorrência de macaúba consorciada com: a) Plantio b) Criação de gado.

Fonte: a) VILELA *et al.* (2010) b) MACHADO *et al.* (2010).

Um estudo realizado pelo Centro Agronômico Tropical de Investigação e Enseñanza (CATIE) indicou que - ao contrário de outras árvores - o rendimento de pastagens não é reduzido por palmeiras de macaúba. Os autores defendem a ideia de que a grama cresce ainda melhor na luz da sombra da palmeira e que cerca de 50% dos frutos secos são utilizados como forragem animal, o que aumenta a produção forrageira total da pastagem (MACHADO *et al.*, 2010).

Vários projetos vêm sendo implantados no Brasil para produção de biodiesel incentivando o plantio da oleaginosa, o que favorece o pequeno agricultor (REZENDE,

2009). No estado de Minas Gerais, o governo, instituiu a lei de incentivo nº 19.485/2011 – Pró-Macaúba, que regulamenta a política estadual de incentivo ao cultivo, à extração, à comercialização e à industrialização da macaúba e das demais palmeiras oleaginosas, para estimular o beneficiamento dos produtos, coprodutos e derivados (MINAS GERAIS, 2011). Um exemplo desse incentivo na agricultura familiar foi à instalação da cooperativa Cooper Riachão, localizada na zona rural de Montes Claros- MG, que gera renda para várias famílias da região. A unidade de beneficiamento da macaúba aproveita tudo do fruto, da casca à castanha em seu interior. O cultivo do fruto consegue sustentar cerca de 400 famílias na região que vivem da extração e produção de sabão em barra, óleo de amêndoa, óleo de polpa, cosméticos, ração para alimentação animal, óleo para produção de biodiesel, entre outros. No local, são extraídas e beneficiadas cerca de 450 toneladas anuais do fruto (EMATER- MG, 2017).

4.4. CARACTERÍSTICAS DA PALMEIRA E DOS FRUTOS

-A Planta:

A *Acrocomia aculeata* é conhecida popularmente como: macaúba, macaíba, macaiúva, mocajá, mocujá, mucajá, bocaiuva, coco-de-catarro ou coco de-espinho, imbocaiá, umbocaiuva dependendo da região de sua ocorrência. Da família *Palmae*, essa espécie é uma palmeira rústica, arborescente, perene, frutífera, nativa de florestas tropicais com chuvas entre 1500 e 2000 mm, temperaturas entre 15 e 35 °C (CICONINI, 2013). A palmeira é resistente a doenças, não atacada por pragas e doenças, e resiste a grandes variações climáticas, atingindo alturas superiores a 15 m (PLATH *et al.*, 2016).

A macaubeira é de crescimento rápido, chegando a crescer um metro por ano até atingir o tamanho normal (MACHADO *et al.*, 2010). A dispersão de macaúba é facilitada por uma grande produção de frutos consumidos por animais (OLIVEIRA *et al.*, 2012). As características morfológicas da palmeira são: 15-20 m de altura (Figura 12 a), 20-30 cm de diâmetro do tronco coberto por espinhos escuros de 10 cm de comprimento (Figura 12 b). A árvore tem folhas curtas e longas chegando a 4-5 m de comprimento, e os frutos são esféricos, possuindo de 2,5-5,0 cm de diâmetro. Uma única planta tem 2-8 cachos de frutos (Figura 12 c), com um número de frutos por cacho variando de 250 a 500, com rendimentos entre 25.000 e 40.000 kg de frutos/ha/ano (CESAR *et al.*, 2015).

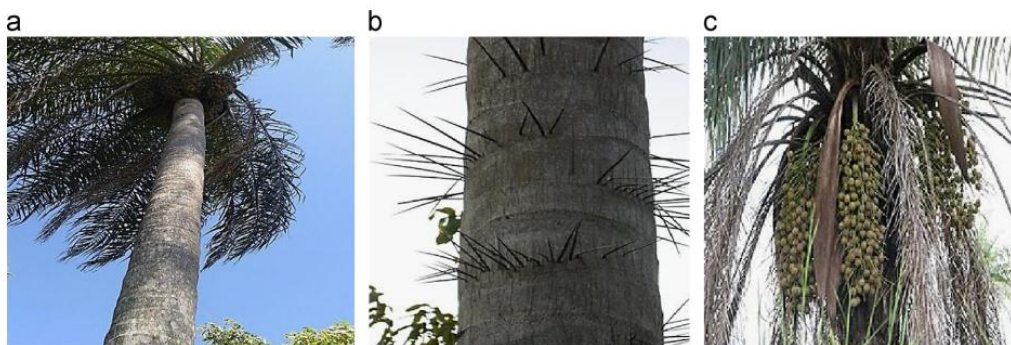


Figura 12: *Acrocomia aculeata*: a) A palmeira b) O tronco com espinhos c) Cachos contendo os frutos.

Fonte: CESAR *et al.* (2015).

- O fruto:

Os frutos são esféricos com diâmetro variando de 2,5 a 5,0 cm, sendo dispostos em cachos (Figura 13 a). O epicarpo (casca) apresenta coloração marrom-amarelada quando maduro, possui uma estrutura fina, dura, quebradiça, fibrosa e se rompe facilmente quando maduro (CESAR *et al.*, 2015). O mesocarpo (polpa) é comestível, fibroso, de sabor adocicado, de coloração amarela ou esbranquiçada (CICONINI, 2013) e apresenta como composição físico-química, determinada por SILVA (2007) de: 62,2% umidade 29,6% de lipídios, 2,6% de proteínas, 6,6% de carboidratos e 2,0% de cinzas. O endocarpo é fortemente aderido à polpa, sendo muito rígido e de coloração negra e possui alto poder calorífico. Os frutos apresentam amêndoas oleaginosas comestíveis que permanecem envolvidas pelo endocarpo (CICONINI, 2013), e apresentam em sua composição: umidade (14,88%), lipídios (27,42%), proteínas (11,72%), carboidratos (46,91%) e cinzas (2,07%), também estimados por SILVA (2007), além de conter elevados níveis de β -caroteno e vitamina A (CARDOSO *et al.*, 2017). Os frutos são formados por cerca de 20% de casca, 40% de polpa, 33% de endocarpo e 7% de amêndoa (Figura 13 b) (CICONINI, 2013). A frutificação ocorre entre os meses de setembro a janeiro em toda a América Latina, com exceção da região Centro-Oeste do Brasil que ocorre de março a junho. O pico de produção ocorre de janeiro a março, com ciclo de produção decrescente a cada três anos, mas permanece produtivo por mais de cem anos (MACHADO *et al.*, 2010; PLATH *et al.*, 2016)

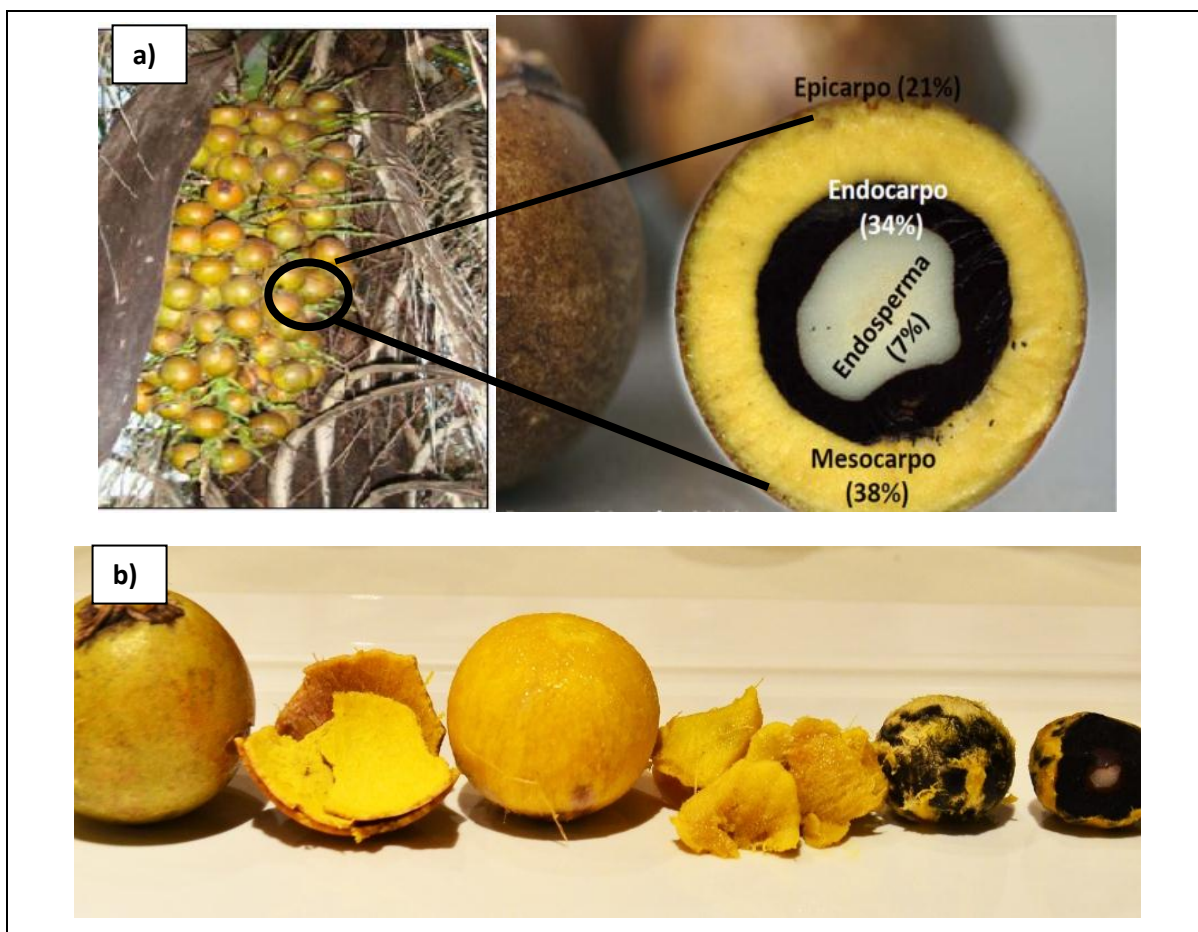


Figura 13: Cachos com frutos de macaúba. b) Composição do fruto. c) Partes do fruto.

- O óleo da macaúba

O óleo de macaúba pode ser extraído a partir de diferentes partes do fruto, tanto da polpa quanto da amêndoa. Vários estudos indicam que os frutos de macaúba apresentam de 9 a 26%, em massa, de teor de óleo (base úmida) com um valor médio de 19%, em massa, de teor de óleo. Já em base seca, a polpa produz 46 a 78%, em massa, de óleo com um valor médio de 59%, em massa, enquanto da amêndoa consegue-se extrair de 43 a 60%, em massa, de óleo com um valor médio de 53%, em massa, (NAVARRO-DÍAZ *et al.*, 2014). O óleo da polpa é constituído principalmente por ácidos graxos insaturados (80%), com cerca de 60% de ácido oleico (C18:1) e 20 % de ácido palmítico (C16:0) (CESAR *et al.*, 2015). Já para o óleo da amêndoa, é estimado uma presença de 70% de ácidos graxos saturados, sendo esses constituídos por cerca de 50% de ácido Láurico (C12:0) e 25% de ácido oleico (C18:1) (SILVA e ANDRADE, 2013).

O óleo da amêndoa e do mesocarpo representa os dois produtos mais importantes comercialmente que podem ser extraídos do fruto da macaúba. O óleo da

amêndoa é rico em proteínas e tem uma cor esbranquiçada, enquanto o óleo do mesocarpo tem uma cor amarelada. O óleo derivado da amêndoa é considerado óleo de qualidade superior e tem um valor mais elevado do que o óleo da polpa, que é destinado à indústria farmacêutica e cosmética. O óleo derivado do mesocarpo é destinado principalmente à indústria de cosméticos e tem sido estudado para suprir a cadeia de produção de biodiesel no Brasil (CESAR *et al.*, 2015).

No entanto, existe uma particularidade do óleo da polpa de macaúba que é sua alta acidez, os quais foram relatados com valores de até 65% em massa (NARRO-DÍAZ *et al.*, 2014). SILVA *et al.* (2016, b) reportaram 38,1% em massa, MICHELIN *et al.* (2015) constataram que o óleo continha 44,8% em massa de acidez, já NAVARRO-DÍAZ *et al.* (2014) encontraram 37,4 a 65,4% em massa. O alto teor de ácido graxo livre no óleo é causado, principalmente, na etapas da colheita e pós-colheita dos frutos (RIBEIRO *et al.*, 2017). FARIAS (2010) reportou que o índice de acidez do óleo de macaúba aumentou durante a armazenagem de frutos. Ele verificou que na primeira semana de armazenamento dos frutos os óleos atingiram 2% de acidez e ao longo de um mês de armazenamento esse percentual aumentou para 20%. De acordo com os produtores, os frutos são geralmente armazenados (Figura 14) por 3-6 meses antes da extração de óleo, sem qualquer cuidado adicional, exceto a exposição direta à luz solar. Após a extração, os óleos são colocados em tanques de armazenamento, em que as impurezas restantes são decantadas e removidas (NAVARRO-DÍAZ *et al.*, 2014). FARIAS (2010) concluiu que após a coleta da macaúba, os micro-organismos penetram nos frutos por meio do pedúnculo ou rachaduras da casca e com a elevada umidade da polpa acelera a atividade enzimática no fruto levando à hidrólise lipídica e conseqüentemente, o aumento de ácidos graxos livres (EVARISTO *et al.*, 2016).



Figura 14: Armazenamento dos frutos de macaúba antes do processamento do óleo.

Fonte: MACHADO *et al.* (2010)

Esta acidificação, ou a formação de tais ácidos, é acelerada pela luz ou umidade. O valor do ácido é um indicador do estado de conservação do óleo, quanto maior, mais degradado estará o óleo. A alta acidez favorece a reação de saponificação concorrente com a reação de transesterificação, que dificulta a separação da glicerina no processo convencional de produção de biodiesel (MA *et al.*, 2016). Algumas pesquisas (CAVALCANTI-OLIVEIRA *et al.*, 2015, NUNES *et al.*, 2015; EVARISTO *et al.*, 2016) foram realizadas com o intuito de minimizar a acidez dos óleos antes de irem para o processo convencional de produção de biodiesel, no entanto, grande parte delas indica a adição de uma etapa de pré-tratamento do óleo para resolver o problema, o que requer uma etapa de alto controle, que aumenta o custo do óleo e, conseqüentemente, do biodiesel (NAVARRO-DÍAZ *et al.*, 2014). Então, desenvolver processos que são compatíveis com óleo de alta acidez é estratégico para a produção de biodiesel quando se visa usar o óleo de macaúba (NAVARRO-DÍAZ *et al.*, 2014).

4.5. MACAUBEIRA (*Acrocomia aculeata*) X DENDÊ (*Elaeis guineans*)

A palmeira de palma (*Elaeis guineans*) e a palmeira de macaúba (*Acrocomia aculeata*) são consideradas as espécies de palmeiras com maior potencial de produção de óleo vegetal no Brasil. A produtividade de óleo da macaúba, 4 a 6 tonelada de óleo/ha/ano, perde para produtividade da palmeira de palma, 2 a 8 de óleo tonelada/ha/ano, porém quando comparadas a soja, ambas apresentam cerca de dez vezes mais produtividade de óleo do que a soja. Os óleos extraídos da polpa de macaúba e do fruto da palma apresentam composições de ácidos graxos semelhantes, sendo compostas principalmente pelo ácido oleico e palmítico. Enquanto o óleo de soja é constituído majoritariamente pelo ácido linoleico (53%) e oleico (22%). A Tabela 3 apresenta as propriedades físico-químicas dos óleos da polpa de macaúba, óleo de soja e de palma (RAMOS *et al.*, 2011; CESAR *et al.*, 2015).

Tabela 3: Comparação das propriedades físico-químicas dos óleos da polpa de macaúba com o óleo de soja e de palma.

Propriedades físico-químicas	Óleo de Soja (<i>Glycine max</i>)	Óleo de Palma (<i>Elaeis guineensis</i> N.)	Óleo da polpa de Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>)
Produtividade (tonelada/ha/ano)	0,2-0,6 ^b	4-8 ^b	4-6 ^b
Perfil de ácido graxo (%)			
Palmítico (C16:0)	11,0 ^a	43,7 ^a	18,7 ^b
Palmitoleico (C16:1)	0,2 ^a	0,0 ^a	4,0 ^b
Esteárico (C18:0)	4,2 ^a	4,5 ^a	2,8 ^b
Oleico (C18:1)	21,8 ^a	39,8 ^a	53,4 ^b
Linoléico (C18:2)	53,3 ^a	10,5 ^a	17,7 ^b
Linolênico (C18:3)	7,5 ^a	0,3 ^a	1,5 ^b

^a RAMOS *et al.*, 2011;^b CESAR *et al.*, 2015.

O óleo de palma (dendê) visa principalmente os mercados de alimentos e energia. Ele beneficia uma rede agroindustrial bem estabelecida, garantindo produção e

processamento eficiente do óleo. Sua distribuição ao longo do território brasileiro, e também no mundo, é, no entanto, limitada por suas exigências climáticas, crescendo principalmente nos trópicos úmidos, com áreas restritas para o cultivo (CARDOSO *et al.*, 2017). Embora a macaúba apresente uma produtividade de óleo um pouco menor do que a do dendê, ela possui uma aptidão climática mais flexível, podendo ser cultivada em áreas de secas, como a região nordeste, e diferentes solos, o que torna a macaubeira com maior dispersão e adaptação no território brasileiro do que a palmeira de palma (CARDOSO *et al.*, 2017).

4.6. BENEFICIAMENTO DA MACAÚBA

Além do óleo produzido pela macaúba, esse fruto possui vantagens de os resíduos gerados serem coprodutos em diversas aplicações industriais e energéticas atendendo a vários setores do agronegócio e da indústria o que agrega valor à cadeia produtiva da macaúba (CESAR *et al.*, 2015; MICHELIN *et al.*, 2015).

Epicarpo (casca) pode ser utilizado na gaseificação, como fonte de calor para o processo de desidratação das frutas, ser triturado e utilizado como ração para gado.

Mesocarpo (polpa) gera dois produtos:

- ✓ Torta → pode ser utilizada como alimento, produção de bioetanol de segunda geração.
- ✓ Óleo → rico em ácido oleico, que pode ser destinado à produção de biodiesel, às indústrias química e cosmética.

Endocarpo, com alto poder calorífico, pode ser destinado à combustão.

Endosperma (Amêndoa)

- ✓ Torta → utilizada como alimento e bioetanol,
- ✓ Óleo → é rico em ácido láurico, pode ser destinado às indústrias de cosmética, farmacêutica e biodiesel (EVARISTO *et al.*, 2016).

A Figura 15 apresenta algumas aplicações e características químicas de partes do fruto da macaúba e respectivas proporções médias em relação ao fruto inteiro, sendo endocarpo (EN), mesocarpo (ME), epicarpo (EP), e endosperma (ED), de frutos de macaúba. Valores em base seca (COLOMBO, 2016).

Assim, os produtos gerados pela produção de óleo da polpa representam importante portfólio de bio-produtos com aplicações diversas em indústrias de alimentos, cosméticos e de tecnologia industrial, conferindo à macaúba propriedades de uma espécie de alto grau de interesse bioeconômico (COLOMBO, 2016).

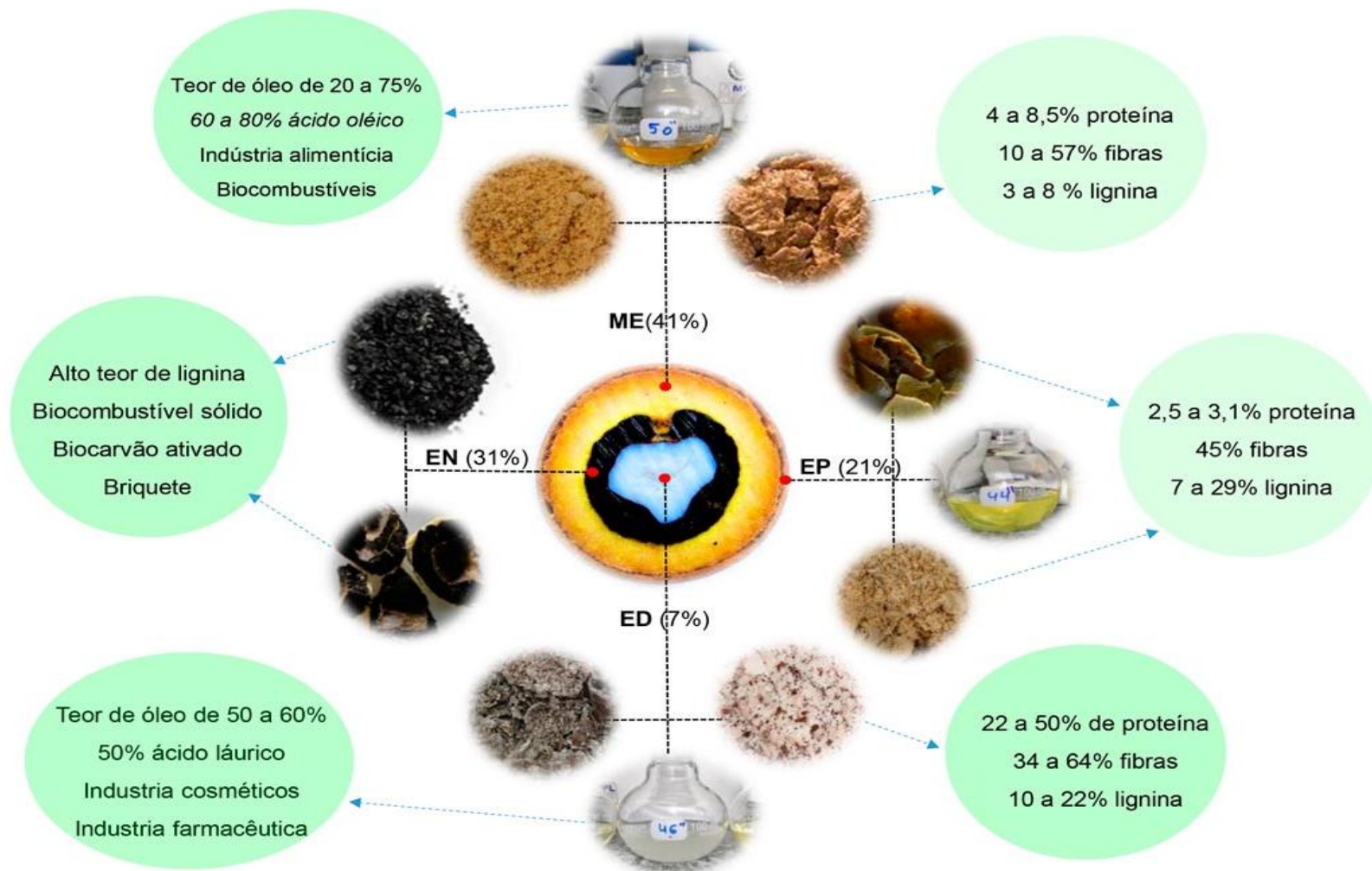


Figura 15: Características químicas e perfil de utilização de partes do fruto da macaúba representadas em termos de porcentagem.

Fonte: COLOMBO (2016).

4.7. TRABALHOS REPORTADOS PELA LITERATURA

O alto custo de produção do biodiesel é um obstáculo à expansão da oferta e do consumo deste combustível. Nesse contexto, pode-se entender o grande número de estudos e pesquisas atuais abordando a investigação de novas fontes oleaginosas como matéria-prima e novas rotas de produção de biodiesel, como tentativas de reduzir seu valor (SOLTANI *et al.*, 2017). A Tabela 4 apresenta diversos trabalhos reportados na literatura que exploram o uso do óleo da polpa de macaúba como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel. Os estudos foram apresentados por ordem crescente de teor de acidez, para mostrar que esta tese de doutorado almejou trabalhar com óleo de acidez (80,6% em massa) mais elevada do que as outras abordagens. Essa escolha foi baseada na realidade atual dos óleos obtidos pelas Cooperativas que beneficiam o fruto de macaúba: normalmente, com alta acidez.

Grande parte das pesquisas envolvidas com o uso do óleo de macaúba para a produção de biodiesel utiliza um óleo de melhor qualidade, com teores de acidez mais baixos, como foi o caso dos estudos reportados por: SILVA *et al.* (2016); BRESSANI *et al.* (2015) e PRADO *et al.* (2016), que trabalharam com óleos com acidez de 0,6 ; 4,7 e 4,9% em massa, respectivamente. NASCIMENTO *et al.* (2010) e MICHELIN *et al.*(2015) reportaram o uso de óleos da polpa de macaúba com acidez de 14,3 e 44,7 % em massa, respectivamente. Eles desenvolveram um método enzimático, no qual foi específico e com bons valores de conversão (79 e 70%, respectivamente), porém o método requer enzimas, que do ponto de vista industrial são caras e requerem um grande tempo de processo.

DONA *et al.* (2013) empregaram óleo com acidez de 39,9% em massa e NAVARRO-DIAZ *et al.* (2014) com 56,3% e ambos abordaram o uso de reatores sob alta pressão e sem catalisador, porém esse processo requer altas temperaturas de operação (325°C), o que implica altos custos energéticos. KEIFF *et al.* (2016) trabalharam com óleo com 27,8% em massa de acidez e empregaram a catálise homogênea ácida. O processo abordado por KEIFF *et al.* (2016) apresentou grande valor de conversão (93%), porém ele não é adequado quando se pensa na aplicação industrial, pois ao usar com ácido sulfúrico, esse corrói os equipamentos de operação ao longo do tempo, o que causa maiores custos de manutenção.

RIBEIRO *et al.* (2017) e COLONELLI e SILVA (2014) abordaram o emprego de óleos de macaúba com teor de acidez mais elevados encontrados na literatura: 62,4 e 63% em

massa, respectivamente. Sendo que o primeiro utilizou alumina como catalisador sólido e possuiu o inconveniente de usar altas temperaturas (250°C), já o segundo, COLONELLI e SILVA (2014) abordaram o uso de resina de troca-catiônica. No entanto, ambas as pesquisas não conseguiram uma eficiência tão grande do processo desenvolvido, com valores mais baixos de conversão: 52,4 e 65%, respectivamente.

Dessa forma, verifica-se que quando se propõe usar óleo de macaúba com alta acidez, existe uma dificuldade em encontrar valores de conversão maiores. Com o intuito de explorar o óleo de macaúba encontrado nas Cooperativas, essa tese visou desenvolver um método que conseguisse ser compatível com o uso de óleo de macaúba bruto para a produção de ésteres etílicos e ao mesmo tempo fosse eficiente.

Tabela 4: Parâmetros de diversos processos reportados na literatura que utilizaram óleo da polpa de macaúba para obtenção de ésteres alquílicos.

Teor de acidez (% em massa)	Catalisador	Processo	Carga de catalisador (% em massa)	Razão molar Alcool/Óleo	Velocidade da agitação (Rpm)	T (°C)	Tempo de reação (h)	Conversão (%)	Referência
0,6	Metilato de sódio (Homogêneo)	TRANSESTERIFICAÇÃO	1	6:1 (Etanol)	Agitação magnética (mas não descreve valor)	76	-	89,7	(SILVA <i>et al.</i> , 2016, b)
4,7	Ther- momyces lanuginosus lipase (TLL)	HIDROLISE+ ESTERIFICAÇÃO	50 g + 100 mM tampão de acetate de sódio	- (Etanol)	1000	40	2	92,4	(BRESSANI, <i>et al.</i> , 2015)
4,9	Ca ₂ Al-c (Heterogêneo)	TRANSESTERIFICAÇÃO	3	14:1 (Metanol)	600	64	1	71	(PRADO <i>et al.</i> , 2016)
14,3	Enzima CALB imobilizada por adsorção em fibra de coco	TRANSESTERIFICAÇÃO	0,1	6:1 (Etanol)	30	50	72	79	(NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2010)
27,8	H ₂ SO ₄ (Homogêneo)	ESTERIFICAÇÃO Sob alta pressão 70 psi	1,3	10:1 (Etanol)	350	114	3	93	(KEIFF <i>et al.</i> , 2016)
39,9	Sem catalisador	TRANSESTERIFICAÇÃO Reator tubular de leito fixo Sob alta pressão (20 MPa)	-	5:1 (*acetato de metila)	-	325	0,75	83	(DONÁ <i>et al.</i> , 2013)
44,7	Lipase Novozym 435 comercial imobilizada em resina aniônica macroporosa	TRANSESTERIFICAÇÃO Sob irradiação por ultra-som (~ 132 W),	20	9:1 (Propanol)	-	65	30	70	(MICHELIN <i>et al.</i> , 2015)
56,3	Sem catalisador	Esterificação Contínua supercrítica 15 MPa	-	30:1 (etanol)	-	325		69,6	(NAVARRO-DÍAZ <i>et al.</i> , 2014)
62,4	Alumina (Al ₂ O ₃)	Esterificação (345 kPa)	5	30:1 (*acetato de metila)	600	250	2	52,4	(RIBEIRO <i>et al.</i> , 2017)
63,0	Amberlyst® 15 (Heterogêneo)	ESTERIFICAÇÃO	20	1:4 (etanol)	1000	80	3	65	(COLONELLI e SILVA, 2014)

5. ESCOLHA DO ETANOL COMO ÁLCOOL

Embora o metanol seja mundialmente mais utilizado para produzir biodiesel por apresentar características que proporcionam um bom desempenho da reação (YUSUF *et al.*, 2011), ele é tóxico e, normalmente, é produzido de combustíveis fósseis, o que torna o biodiesel produzido por esse álcool não totalmente renovável e sustentável (ALTAMIRANO *et al.*, 2016). Já o etanol é uma fonte de energia renovável, que pode ser produzida pela cana-de-açúcar, milho, beterraba e outras matérias-primas (SILVA *et al.*, 2016, b; VERMA *et al.*, 2016). O Brasil possui uma cadeia produtiva de etanol consolidada, sendo o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e o segundo maior produtor de etanol do mundo, o que torna seu uso uma alternativa interessante e promissora para a produção de biodiesel (EVARISTO *et al.*, 2016; MICHELIN *et al.*, 2015). Então, vários trabalhos vêm sendo realizados com o intuito de explorar o potencial do uso do etanol na produção de ésteres alquílicos (JAYA *et al.*, 2015; MA *et al.*, 2015; BRESSANI *et al.*, 2015; KEIFF *et al.*, 2016).

6. ESCOLHA DO CATALISADOR

6.1. CARACTERÍSTICAS A SEREM CONSIDERADAS

O aporte de matérias-primas não convencionais requer o desenvolvimento de novos métodos de produção de biodiesel que tolerem as adversidades da composição das matérias-primas, tais como acidez, a presença de água e de outros contaminantes (RAMOS *et al.*, 2017). Além do mais, o estímulo de um processo mais ecológico favorece o desenvolvimento de tecnologias que visem utilizar sólidos com sítios ácidos para substituir os catalisadores tradicionais para se obter uma produção mais eficiente de biodiesel a partir de matérias-primas rica em ácidos graxos livres (TROMBETTONI *et al.*, 2018).

Notavelmente, sistemas heterogêneos permitem procedimentos simples de isolamento de produtos e melhoram a reutilização do catalisador (TROMBETTONI *et al.*, 2018). Além disso, esses sistemas não apresentam problemas de corrosão, reduzem o número de etapas de purificação dos produtos, e tornam viável a produção do biocombustível por processo contínuo, como reatores de leito fixo (REIS *et al.*, 2015). Na

esterificação de ácidos graxos catalisados por sólidos podem ser citados o uso de zeólitas, catalisadores à base de zircônia. No entanto, esses materiais apresentam limitações quando grandes moléculas reagentes são envolvidas, especialmente em sistemas de fase líquida como é frequentemente encontrado no caso de biodiesel. Catalisadores com pequenos poros não são adequados para a produção de biodiesel por causa das limitações difusionais causadas pelas grandes moléculas dos ácidos graxos e glicerídeos (REIS *et al.*, 2015). Dessa forma, catalisadores poliméricos, como resinas de troca iônica, têm sido citados como promissores na produção de biodiesel. O interesse crescente direcionado para sólidos catalíticos ácidos suportados por polímero é fortalecido pela fácil incorporação do catalisador no suporte com alta densidade de sítios ativos e devido às suas características morfológicas como tamanho de partículas relativamente grandes (0,5–1,5 mm) quando comparado a outros catalisadores sólidos (LI *et al.*, 2012; TROMBETTONI *et al.*, 2018).

7. RESINAS DE TROCA IÔNICA

7.1. DEFINIÇÃO

As resinas de troca iônicas são catalisadores poliméricos sólidos, que contêm numerosos locais ativos (ácidos ou básicos), que catalisam as reações de esterificação ou transesterificação, respectivamente (ALTAMIRANO *et al.*, 2016). Elas mostram boa estabilidade catalítica e potencial para aplicações industriais envolvendo a produção de biodiesel (CO *et al.*, 2011; FENG *et al.*, 2010; FU *et al.*, 2015; JIANG *et al.*, 2013; YUSUF *et al.*, 2011). Seu uso vem sendo investigado como alternativa para reduzir reações secundárias, o que corrobora para o aumento da eficiência das reações e para uma menor geração de efluentes. Além do mais a resina pode ser facilmente recuperada e reutilizada (SEMWAL *et al.*, 2011).

Diferentes tipos de resinas de troca iônica podem ser produzidos de acordo com a constituição da matriz, grupos de troca, bem como, características físico-químicas. Resinas macroporosas baseadas em poliestireno, uma das matrizes mais utilizadas, são produzidas pela polimerização de estireno (RIANI, 2008). Este polímero tem uma estrutura linear e na presença de divinil-benzeno (DVB) forma-se uma estrutura com ligações cruzadas, *cross-linking*. O teor deste componente confere o grau de copolimerização, da estrutura da resina que varia na faixa entre 0,5-20%. Entre intervalos mais ou menos regulares surgem funções químicas diferenciadas (ligantes, *linkers*), que podem constituir-

se por apenas um átomo ou mesmo serem formadas por moléculas de dimensão considerável com diversos grupos funcionais (MARQUARDT e EIFLER-LIMA, 2001). Após a ativação da resina (inserção dos grupos funcionais) ocorre captação de água que provoca uma expansão dos grupos e um alongamento da matriz (ALEGRIA, 2012). Essa expansão promove a descompactação destas resinas, e fazem com que os ligantes, que estão no interior da rede polimérica, fiquem expostos (MARQUARDT e EIFLER-LIMA, 2001). A Figura 16 mostra um exemplo típico da estrutura de uma resina de troca catiônica macroporosa.

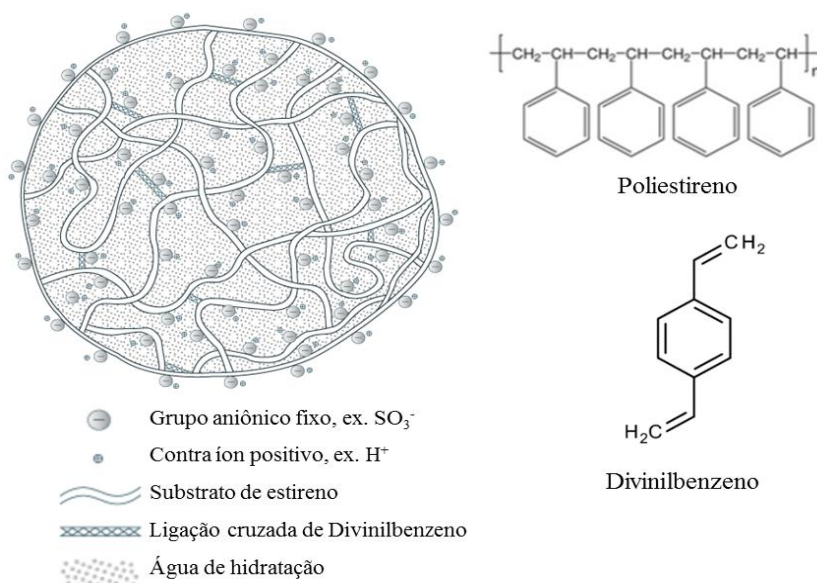


Figura 16: Esquema típico de uma partícula de resina de troca catiônica macroporosa.

FONTE: Adaptado de ALEGRIA (2012).

Quando as resinas são produzidas na presença de compostos não polimerizados como o DVB, que é responsável pelas ligações cruzadas, existe a formação de canais dentro do leito da resina. A presença destes canais produz os macroporos da resina (KLUG, 2011), que formam canais com diâmetros de entre 50 a 150 nm projetados para evitar incrustações na estrutura da resina durante a adsorção de grandes moléculas (MARQUARDT e EIFLER-LIMA, 2001).

Os grupos funcionais iônicos fixados à matriz das resinas macroporosas permitem a classificação dessas resinas em quatro tipos: aniônicas (fortes e fracas) e catiônicas (fortes e fracas). Os termos fortes e fracos referem-se à força que o grupo iônico afixado possui para se dissociar. As resinas catiônicas fortes possuem, normalmente, grupo ativo composto por ácido sulfônico e as catiônicas fracas possuem grupos carboxílicos e fosfóricos. Já as aniônicas fortes contêm grupos amino-quaternários e as aniônicas fracas

contêm outros amino-grupos acoplados a matriz (KLUG, 2011). As equações de 6 a 9 apresentam alguns exemplos das resinas citadas acima.

✓ **Resina catiônica forte:**



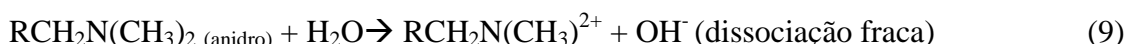
✓ **Resina catiônica fraca:**



✓ **Resina aniônica forte:**



✓ **Resina aniônica fraca:**



Dentre as resinas catiônicas, as resinas sulfônicas (Figura 17 a) com matriz à base de poliestireno com ligações cruzadas de divinilbenzeno têm sido os catalisadores mais utilizados em laboratório e na indústria química, em reações de alquilação, isomerização, oligomerização e acilação (REIS *et al.*, 2015). Já entre as resinas aniônicas, a resina com o grupamento amina quaternária (Figura 17 b) é a mais empregada para produção de biodiesel (CO *et al.*, 2011).

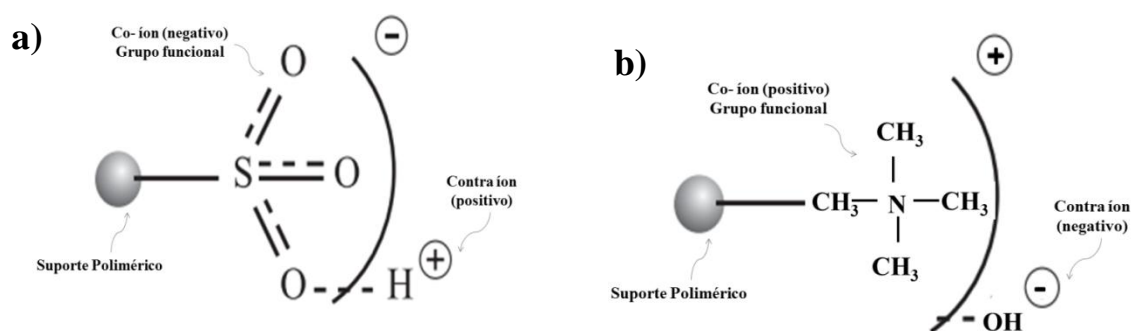


Figura 17: Estruturas químicas gerais das: a) resina catiônica com o grupo funcional sulfônico b) resina aniônica com o grupo funcional amônia quaternária.

Os quatro tipos básicos de resinas, inicialmente citados, podem ainda ter diferentes estruturas da matriz como: gel, macroporos, isoporos e pelicular. As resinas com estrutura em gel são aquelas que durante a polimerização a rede obtida possui pequenos poros (1 nm). As resinas de estrutura macroporosa são produzidas a partir dos monômeros, na presença de solventes, o que gera uma estrutura porosa formada ao longo da polimerização, com macroporos (50 a 150 nm). Já as resinas de estrutura isoporosa possui uma estrutura porosa e de *crosslinking* modificada para se obter polímeros com poros uniformes. E as resinas peliculares são formas alternativas, elas não têm forma granular,

mas formas de filme, fibra e placa (CREN, 2005; MARQUARDT e EIFLER-LIMA, 2001).

7.2. PRINCÍPIOS DO FUNCIONAMENTO DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA

Muitas teorias e mecanismos de troca iônica têm sido propostos, como a teoria do retículo cristalino, da camada dupla e da membrana de Donnan. Todas as teorias são similares, no sentido de que a troca iônica deve satisfazer a lei da eletro-neutralidade, ou seja, todo íon removido é na verdade substituído por uma quantidade equivalente de outra espécie iônica de mesmo sinal. As diferenças são as posições e a origem dos sítios de troca. Em todos os casos, estes sítios são um grupo iônico capaz de formar uma ponte eletrostática com um íon de carga oposta; a facilidade com que esse íon deve ser trocado depende da força da ponte, que varia de maneira similar à dissociação de eletrólitos fortes e fracos (CREN, 2009).

Os sistemas de troca iônica contêm duas fases independentes. Uma é constituída pela solução e a outra pela resina trocadora de íons. No caso mais simples, a solução possui dois eletrólitos (cátion e ânion) e o solvente, enquanto a resina possui sua forma iônica ligada ao grupo funcional e o solvente fica retido no interior dos poros. A troca iônica é um processo em que os íons difusíveis da resina são trocados por íons, de mesmo sinal, presentes originalmente na solução. Esta troca é reversível e estequiométrica. O processo de transferência de cátions ou ânions ocorre até que se estabeleça o equilíbrio (BORBA, 2009).

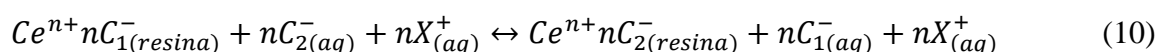
Os íons difusíveis ou contra-íons ficam retidos nos sítios dos trocadores iônicos devido à força de Van der Waals e a forças eletrostáticas. As interações eletrostáticas entre o grupo funcional e os contra-íons, na resina, são interações de longo alcance e cobrem distâncias maiores do que o raio molecular. Em contrapartida, a força de Van der Waals é de curto alcance e sua magnitude diminui rapidamente com a distância (BORBA, 2009).

No geral, a teoria de troca iônica pode ser estendida para o fenômeno que ocorre em uma estrutura insolúvel, altamente interligada que contém cargas negativas ou positivas não móveis (co-íons), às quais se ligam íons de carga oposta chamados contra-íons. Estes últimos são livres para se moverem, sendo que outros íons de mesmo sinal, podem ser substituídos pelos contra-íons originalmente ligados à estrutura da resina (CREN, 2009).

O comportamento da troca iônica depende da facilidade com que um íon é substituído por outro, e essa facilidade depende de vários fatores como:

- ✓ Natureza das espécies iônicas, tais como tamanho, carga e grau de hidratação.
- ✓ Concentração do contra-íon em ambas as fases;
- ✓ Carga do íon em ambas as fases;
- ✓ Tamanho dos contra-íons em ambas as fases;
- ✓ Acesso aos poros, que dependem do *swelling* e *crosslinking* da resina;
- ✓ Efeito da solubilidade, que estão ligados ao *swelling* da resina e ao solvente utilizado.

Logo, a troca iônica pode ser considerada como uma reação reversível entre os sítios ativos da resina e os íons trocáveis da solução. A Equação 10 mostra a reação reversível que ocorre no processo de troca iônica em resina aniônica (CREN, 2009).



Em que, Ce^{n+} , nC_1^- , nC_2^- , nX^+ são, respectivamente, o co-íon (grupo funcional) da resina, número de contra-íon da resina, eletrólito aniônico presente na solução aquosa e eletrólito catiônico presente na solução aquosa.

7.3. PROPRIEDADES DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA

As características físico-químicas dessas resinas (capacidade de troca, teor de umidade, volume de poros, distribuição de tamanhos de poro, área superficial, densidade, forma, durabilidade) dependem do tipo e concentração dos diluentes, bem como do grau de ligações cruzadas e dos grupos funcionais inseridos na matriz polimérica (REZENDE *et al.*, 2005).

A matriz da resina pode ser relativamente flexível, visto que é normal esta expandir durante a entrada de solventes nos seus poros, desta forma suas propriedades dependem principalmente da percentagem de ligações cruzadas e número de grupos funcionais, isto é, resinas com maior percentagem de ligações cruzadas apresentam maior rigidez, maior grau de resistência frente à agitação mecânica, temperatura, pressão, contudo, possuem poros com menores diâmetros, o que implica efeito de expansão (efeito

swelling) menor e taxas de transferência de massa mais reduzidas (ALEGRIA, 2012; MARQUARDT & EIFLER-LIMA, 2001).

A atividade catalítica do catalisador polimérico é influenciada pelas características da resina, como o grau de entrecruzamento da resina (quantidade de sítios ativos) e da natureza dos grupos funcionais incorporados em sua estrutura (REZENDE *et al.*, 2005). A capacidade de troca é uma das propriedades diretamente ligada com a atividade catalítica da resina. A capacidade de troca das resinas pode ser definida como o potencial da resina em reter íons na troca iônica, ou seja, o número de equivalentes de íons que a resina consegue trocar em certo volume ou massa de resina. A capacidade operacional de troca é uma característica muito importante para o processo, pois ela demonstra o desempenho, em termos de equivalentes trocados. As condições de trabalho da resina, como a natureza e composição do fluido, o nível de regeneração, fluxo e temperatura influenciam a capacidade de troca. O teor de DVB também influencia a capacidade de troca, pois o aumento do DVB torna as resinas mais resistentes e diminui o efeito de inchamento da resina dificultando o acesso dos grupos funcionais situados no interior da resina (REZENDE *et al.*, 2005). Uma fração da capacidade das resinas é perdida progressivamente devido ao tempo de uso, esta perda ocorre em função dos precipitados que se formam e recobrem a resina, ou adsorção irreversível de moléculas orgânicas com alta massa molecular (KLUG, 2011).

O tamanho da partícula possui influência cinética e hidráulica na troca iônica. Normalmente, os tamanhos de partícula de trocadores iônicos atingem entre 0,3 a 1,2 mm de diâmetro. Em processos com leito fixo, a vazão é geralmente dependente do tamanho da partícula. O *swelling* ou inchamento também afeta a capacidade de troca, pois ocorre aumento de volume por captação de água ou solvente por parte da resina, tornando os grupos funcionais mais acessíveis. Esse efeito varia com a concentração da solução, rigidez da matriz e os tipos de grupos fixos usados (KLUG, 2011).

A seletividade de uma resina para um dado íon é medida, considerando-se sua forma mais simples para a reação, descrita na Equação 11, pelo coeficiente de seletividade (K), representado pela Equação 12.



$$K = \frac{[R^-B^+][A^+]}{[R^-A^+]+[B^+]} \quad (12)$$

O coeficiente de seletividade exprime a distribuição relativa dos íons quando uma resina na forma A^+ é colocada em uma solução contendo íons B^+ , sendo R^- seu co-íon. O coeficiente de atividade varia com as mudanças das condições do processo de troca iônica (FERREIRA, 2009). Assim, a seletividade varia com a concentração de íons e com a proporção de DVB na resina, e possui preferência pelos íons com maior número de elétrons de valência, e para os com o mesmo número de valência existe preferência pelo de maior número atômico. (ALEGRIA, 2012).

O teor de umidade também é importante. Antes de serem introduzidos os grupos funcionais, a resina não absorve água. Depois de sua ativação, ocorre captação de água que leva a uma expansão, pois os grupos funcionais atraem água para a sua volta alongando a matriz. Assim, o teor de umidade é definido como o volume de água por pela sua massa de acordo com a Equação 13.

$$\text{Teor de umidade} = \frac{\text{massa}_{RU} - \text{massa}_{RS}}{\text{massa}_{RU}} \quad (13)$$

Em que, R_U e R_S referem-se a resina úmida e seca, respectivamente (ALEGRIA, 2012).

O grau de ligações cruzadas do trocador iônico é estabelecido durante o seu processo de produção e essa característica condiciona a maioria das características como: a solubilidade, a capacidade de troca, o teor de água, a seletividade, as alterações de volume, a resistência à oxidação, a estabilidade mecânica e térmica, entre outras (CREN, 2009). Com o aumento da percentagem de DVB, obtém-se um material mais estável e rígido, contudo com poros menores e menos possibilidades para grupos ativos (REZENDE, 2005).

A necessidade de regeneração é de grande importância industrial, grande parte das aplicações ocorre em processos cíclicos em que a resina vai reagindo ao longo do tempo com um efluente, até que se atinja um valor para qual ela não consegue captar mais íons, sendo nessa altura necessária uma regeneração, que pode ser feita, por exemplo, com hidróxido de sódio para resinas aniônicas, e ácido clorídrico para as catiônicas. Entretanto, as do tipo ácido ou base forte são mais difíceis de regenerar do que as fracas, dependendo ainda do regenerador utilizado, umidade, % DVB, estrutura tridimensional e de sua própria matriz (ALEGRIA, 2012). Outra característica importante é a durabilidade, quando a usa várias vezes é natural que sua eficiência diminua. Isso ocorre principalmente pela

deterioração da matriz ou mesmo dos grupos fixos devido a contaminações. Pode mesmo ocorrer ruptura de suas partículas devido à reciclagem repetida. (ALEGRIA, 2012).

8. CATÁLISE HETEROGÊNEA

8.1. DEFINIÇÃO

Um catalisador acelera a taxa de uma reação sem se consumir no processo. As reações catalíticas ocorrem quando as espécies reagentes estão associadas ao catalisador. Em catálise heterogênea isso acontece em uma superfície, em catálise homogênea em um complexo formado com a molécula do catalisador. A Figura 18 apresenta, esquematicamente, o ciclo catalítico de forma simplificada de uma catálise heterogênea (CHORKENDORFF E NIEMANTSVERDRIET, 2003).

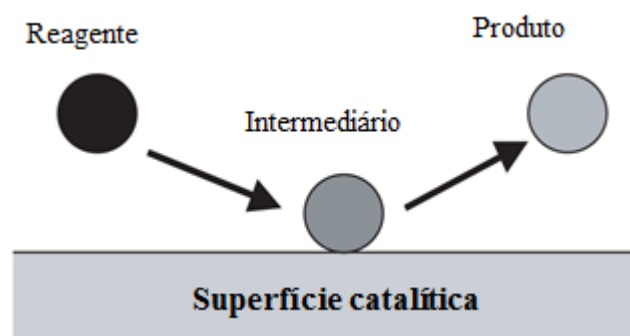


Figura 18: Representação esquemática do ciclo catalítico simplificado que ocorre em catálise heterogênea.

Fonte: Adaptado de CHORKENDORFF E NIEMANTSVERDRIET (2003).

Existem diversos fenômenos físicos e químicos, além da reação química, que ocorrem em uma catálise heterogênea. A Figura 19 mostra alguns desses fenômenos. Em que a etapa 1 envolve a difusão das moléculas reagentes através do fluido na direção da superfície externa do catalisador; a etapa 2: difusão das moléculas da superfície através dos poros; a etapa 3: adsorção na superfície catalítica do catalisador; a etapa 4: Reação química em locais da superfície interna do catalisador; a etapa 5: dessorção dos produtos da superfície catalítica; a etapa 6: difusão de moléculas (não reagidas e produtos) dos locais de superfície interna através de poros em direção da superfície externa; e a etapa 7: difusão

de moléculas (não reagidas e produtos) da superfície externa da partícula até o interior da fase fluida (FOGLER, 2002; SCHMAL, 2014).

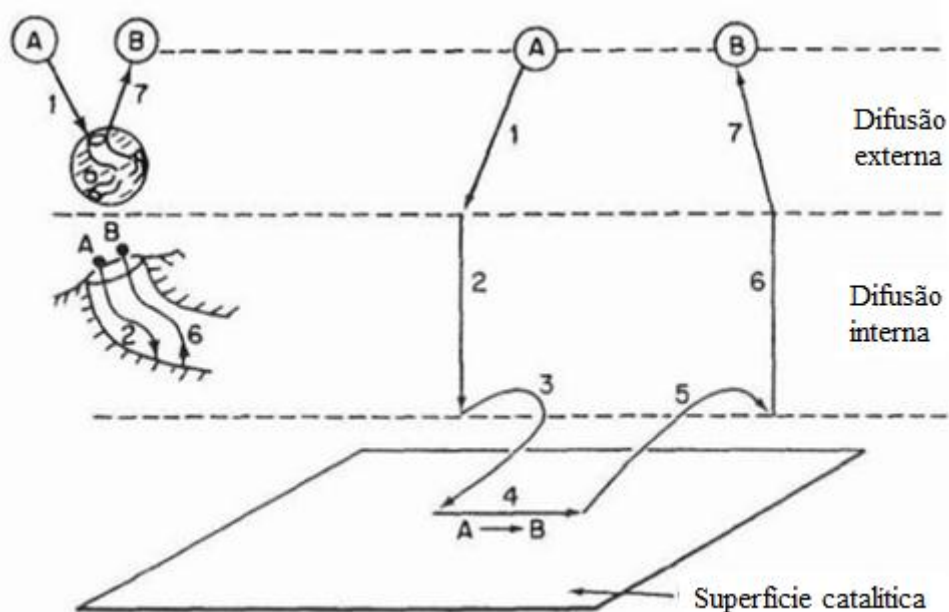


Figura 19: Etapas reação catalítica heterogênea-catalisadores porosos.

Fonte: Adaptado de FOGLER (2002).

8.2. TIPOS DE CATALISADORES

Os catalisadores podem ser metais, óxidos, sulfetos, carbonetos, nitretos, ácidos, sais. Catalisadores sólidos também vêm em uma infinidade de formas e podem ser partículas soltas, ou pequenas partículas em um suporte. O suporte pode ser um pó poroso, como partículas de óxido de alumínio, ou uma grande estrutura monolítica, como as cerâmicas, usado nos sistemas de escape dos carros. As argilas e zeólitas também podem ser catalisadores sólidos (CHORKENDORFF E NIEMANTSVERDRIET, 2003).

- **Catalisador poroso** (Figura 20): possui uma elevada área superficial resultante dos poros. Exemplos incluem o níquel Raney, usado na hidrogenação de óleos vegetais; a platina sobre alumina, usada na reforma de naftas de petróleo para obter altos graus de octanagem, e o ferro contendo promotor, usado na síntese de amônia. Resinas de troca iônica, usadas na produção de ésteres alquílicos.

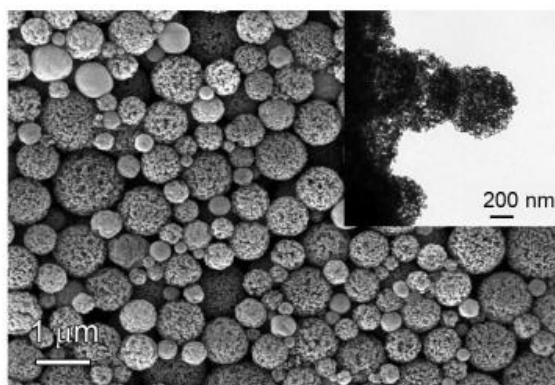


Figura 20: Exemplo de um catalisador poroso.

Fonte: LUNA E SCHUCHARDT (2001).

- **Peneira molecular** (Figura 21): é uma especificidade dos catalisadores porosos, seus poros são tão pequenos, que possuem a capacidade de distinção entre tamanhos e tipos de moléculas, admitindo a entrada das moléculas pequenas e restringindo as moléculas grandes. Essas peneiras podem formar a base para catalisadores bem seletivos; os poros podem controlar o tempo de residência de várias moléculas próximas à superfície cataliticamente ativa em um grau que permita essencialmente que apenas as moléculas desejadas reajam. Esses materiais podem ser derivados de substâncias naturais como argilas e zeólitas, ou totalmente sintéticas, tais como aluminossilicatos cristalinos.

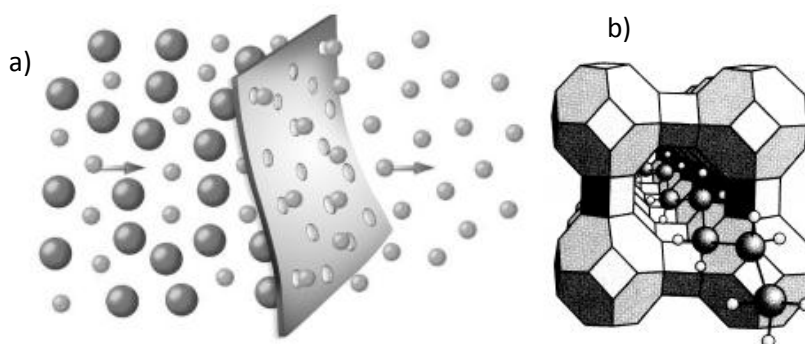


Figura 21: a) Mecanismo de seleção das peneiras moleculares b) Zeólita adsorvendo uma molécula linear.

Fonte: LUNA E SCHUCHARDT (2001).

-**Monolíticos:** podem ser muito ativos, não necessitando ter elevada área superficial. Normalmente, são encontrados em processos que a queda de pressão e a remoção de calor são as considerações mais importantes. Exemplos típicos incluem reatores de tela de platina, usado na etapa de oxidação de amônia na fabricação de ácido nítrico, e conversores

catalíticos usados para oxidar poluentes em descarga de automóveis. Eles podem ser porosos (colmeia) ou não porosos (tela de fios) (LUNA E SCHUCHARDT, 2001).

- **Suportados:** pequenas partículas de um material ativo dispersas em um material menos ativo (suporte). O material ativo normalmente é um metal puro ou uma liga metálica. Exemplos desses catalisadores incluem catalisador de platina sobre alumina, usada na reforma do petróleo, o pentóxido de vanádio sobre a sílica (LUNA E SCHUCHARDT, 2001).

- **Não suportados:** Não estão depositados em suporte. Exemplos: fio de platina para oxidação da amônia, catalisador de sílica-alumina para desidrogenação (LUNA E SCHUCHARDT, 2001).

8.3. PROPRIEDADES

Os catalisadores são geralmente desenvolvidos para um processo particular, ou seja, para um determinado reator, sobre certas condições, ou seja, cada reação terá uma característica de maior primazia. Algumas características comumente idealizadas são:

- Alta atividade por unidade de volume no eventual reator. Uma vez que uma reação ocorre na interface sólido/fluido, uma grande área interfacial é quase sempre essencial para atingir uma significativa velocidade de reação.
- Alta seletividade para o produto desejado nos níveis de conversão usados em eventual reator e a menor seletividade possível para subprodutos que geram problemas de resíduos.
- Tempo de vida suficientemente longo no que diz respeito à desativação.
- Possibilidade de regenerar, particularmente se a desativação for rápida.
- Preparação reprodutível.
- Estabilidade térmica suficiente contra sinterização, mudança estrutural ou volatilização dentro do ambiente de reação (por exemplo, quando o vapor é um subproduto da reação).
- Alta resistência mecânica em relação ao esmagamento (por exemplo, sob o peso de leito do catalisador ou durante o processo de modelagem).
- Alta resistência ao atrito (resistência ao desgaste mecânico) (CHORKENDORFF E NIEMANTSVERDIET, 2003).

9. CINÉTICA DE REAÇÕES HETEROGÊNEAS

A cinética fornece a estrutura para descrever a taxa na qual uma reação química ocorre e nos permite relacionar a taxa a um mecanismo de reação que descreve como as moléculas reagem via intermediários ao produto final. Também nos permite relacionar a taxa a parâmetros macroscópicos do processo, como concentrações, pressões, e temperaturas. Assim, a cinética nos fornece as ferramentas para ligar os mundos: microscópico das reações das moléculas ao macroscópico da engenharia industrial (CHORKENDORFF E NIEMANTSVERDIET, 2003). Além do mais, conhecer a lei de velocidade é fundamental para projetar reatores (FOGLER, 2017).

Avaliar numericamente os parâmetros da lei de velocidade e postular um mecanismo de reação e uma etapa limitante de lei de velocidade, que sejam consistentes com os dados de velocidade, é um dos objetivos dos estudos cinéticos (FOGLER, 2017). Vários fenômenos podem ocorrer na catálise heterogênea e podem influenciar a taxa de reação, o que implica uma lei de velocidade um pouco mais complexa do que a catálise homogênea. Como mais de uma fase está presente, o movimento do material de fase para fase deve ser considerado na equação de taxa. Assim, a expressão da taxa em geral poderá incorporar termos de transferência de massa e adsorção em adição ao termo da cinética química usual. Esses termos de transferência de massa são diferentes em tipo e número nos diferentes tipos de sistemas heterogêneos (LEVENSPIEL, 1999).

Para projetar reatores e *scale-up*, é essencial selecionar um modelo de fluxo que represente razoavelmente a configuração do sistema. Muitas vezes, por descuido, escolhe-se um modelo não representativo e, em seguida, fazendo-se cálculos de computador para o enésimo grau de precisão, percebe-se que o *design* e o *scale-up* não concordam com as previsões. Um modelo simples razoável é muito melhor que um modelo preciso e detalhado que não representa o sistema. A escolha de um bom modelo e o conhecimento de como o sistema se comporta, normalmente, conduzem a um modelo de sucesso (LEVENSPIEL, 1999).

A etapa controladora da catálise é a etapa mais lenta. Então é necessário avaliar todos os processos envolvidos para verificar qual fenômeno governa a velocidade da reação. A reação catalítica heterogênea incluiu vários estágios comuns, como (1) difusão externa e interna (2) adsorção de reagentes, reação do processo e dessorção de produtos, de

modo que a influência da difusão interna e externa pode ser manipulada a fim de se simplificar o processo para elucidar a cinética da reação química (MA *et al.*, 2017).

9.1. TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA

Em relação à difusão externa, os reagentes fluem do seio do fluido para superfície externa da partícula do catalisador. Os reagentes difundem-se próximo ao catalisador e geram uma camada adsorvida laminar, cuja espessura varia de acordo com as condições do meio (MA *et al.*, 2017). Essa transferência de massa externa também envolve o retorno dos produtos da superfície externa do catalisador ao seio do fluido. A Figura 22 a mostra uma partícula com um poro através do qual o reagente difunde, alcance o local ativo e reaja para formar o produto R, que segue a caminho inverso até atingir o filme externo. O efeito de difusão dentro da partícula provoca um gradiente de concentração (Figura 22 b) dentro dos poros. Se a difusão for rápida, esse se torna insignificante.

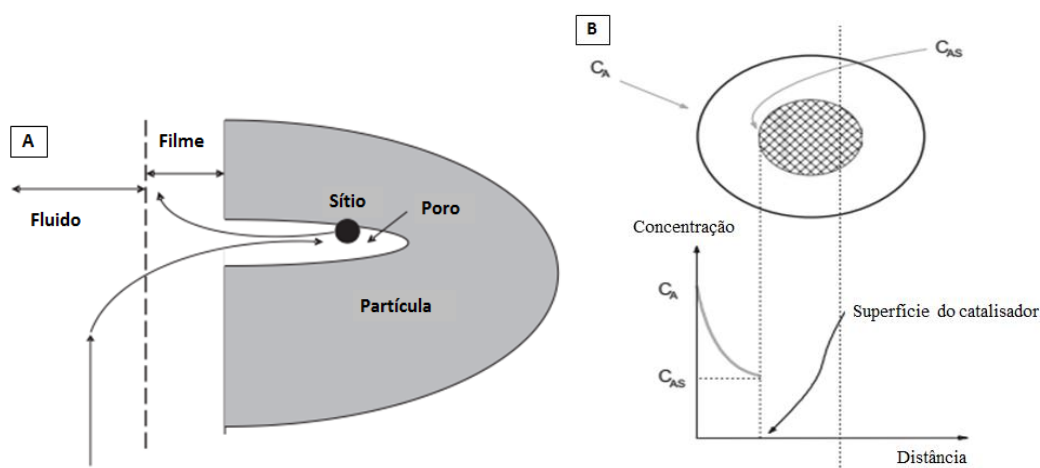


Figura 22: a) Transferência de massa de um reagente A qualquer do seio do fluido à superfície do catalisador. B) Perfil de concentração ao longo do filme.

Fonte: Adaptado de FOGLER (2002).

O filme na superfície e sua espessura dependem da hidrodinâmica do reator. Os reagentes que atingem a superfície reagem formando produtos que devem retornar no fluxo de saída. A Figura 23 a, mostra que em velocidade baixa a espessura da camada limite é espessa e a velocidade de transferência de massa através do filme é lenta e, portanto, é o passo limitante. Neste caso, há uma barreira difusional no filme em torno da superfície do catalisador. Este caso é indesejado para aquisição de dados cinéticos e deve ser eliminado

ou evitado. Os experimentos devem ser executados em alta velocidade ou alto número de Reynolds, diminuindo o filme em torno da superfície. Já a Figura 23 b, foi aumentada a velocidade de agitação, contribuindo para a diminuição da camada limite e para uma transferência de massa rápida através do filme. Neste caso, a taxa de reação global não é influenciada pela transferência de massa externa (FOGLER, 2017).

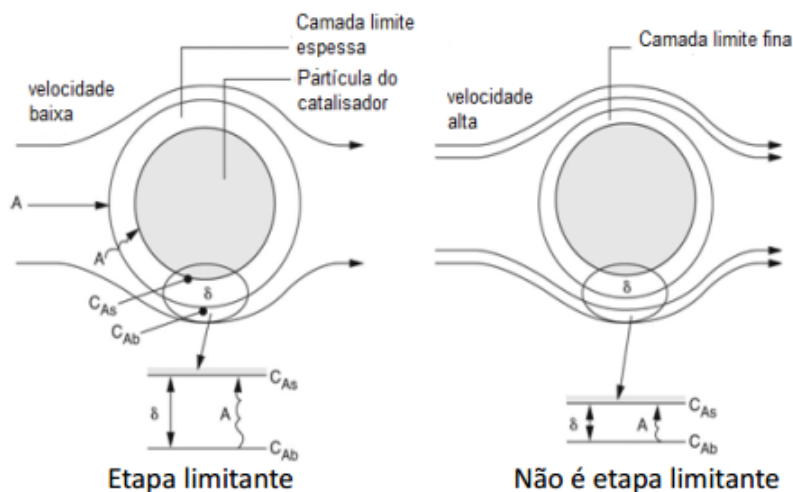


Figura 23: Diminuição da camada limite com a agitação do sistema. a) Sistema em velocidade lenta e alta espessura da camada limite b) Sistema com velocidade alta e afinamento da camada limite.

Fonte: FOGLER (2017).

9.2. TRANSFERÊNCIA DE MASSA INTERNA

O transporte de massa interno pode constituir outro problema. Como muitos catalisadores são porosos, a difusão de reagentes dentro e fora dos poros pode não ser rápida o suficiente em comparação com a taxa de reação no sítio catalítico. Em tais casos, a difusão limita a taxa global do processo (CHORKENDORFF E NIEMANTSVERDIET, 2003). Os poros contidos em cada partícula podem ter características diferentes (tamanho, profundidade, dentre outros). Assim, a difusão de moléculas por meio da superfície sólida é muito importante (SCHMAL, 2014).

A Figura 24 mostra o reagente A se difundindo da superfície externa do catalisador, a uma concentração C_{AS} , para o interior da partícula, em que a concentração é C_A . À medida que se difunde para o interior das partículas, ele reage com o catalisador depositado nos lados das paredes do poro (FOGLER, 2017).

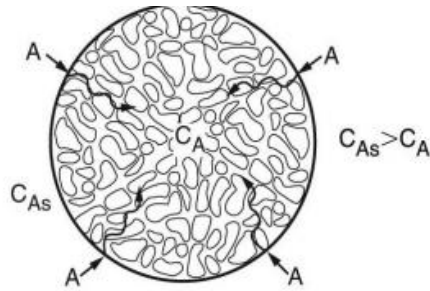


Figura 24: Difusão interna do reagente A ao longo dos poros do catalisador.

Para partículas grandes, o reagente A leva um longo tempo para se difundir em comparação com o tempo gasto para a reação ocorrer no interior da superfície do poro. Sob essas circunstâncias, o reagente somente é consumido próximo a superfície exterior da partícula, e o catalisador próximo ao centro da partícula é desperdiçado. Por outro lado, para partículas pequenas, o reagente leva pouco tempo para se difundir para dentro e para fora da partícula; como resultado, a difusão interna não limita mais a velocidade de reação (FOGLER, 2017).

Vários mecanismos de transporte podem estar envolvidos na transferência de massa interna, como: difusão ordinária, difusão de Knudsen ou difusão superficial. A difusão ordinária, o diâmetro do poro do material é grande (1-10 μm) em comparação com o caminho livre médio das moléculas do gás (HINES, 1985; SCHMAL, 2014).

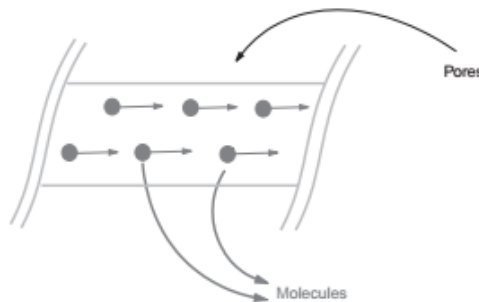


Figura 25: Difusão ordinária.

Fonte: SCHMAL (2014).

Na difusão de Knudsen, o transporte molecular ocorre por meio de poros pequenos em comparação com o caminho livre médio das moléculas do gás (HINES, 1985). Os diâmetros médios dos poros (10-1.000 Å) em que a massa o transporte acontece

por colisão entre as moléculas e a parede (SCHMAL, 2014), conforme mostrado na Figura 26.

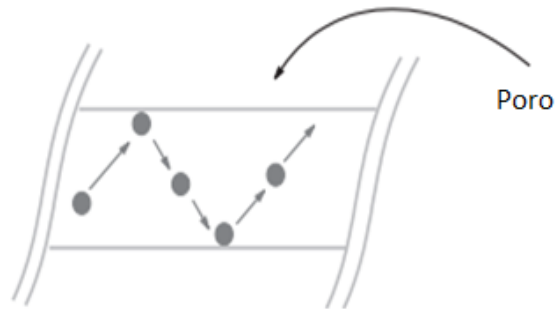


Figura 26: Difusão de Knudsen.

Fonte: Adaptado de SCHMAL (2014).

Já no caso da difusão na superfície, moléculas são adsorvidas na superfície do material e transportadas em seguida, de um sítio a outro, no sentido da diminuição da concentração (HINES, 1985). Normalmente, determina-se a difusão efetiva abrangendo as características da superfície, como área superficial alta ou baixa. A constante de velocidade aparente, k_a , também depende das propriedades do sólido como difusão e/ou transferência de massa, além de temperatura e concentração. A taxa pode ser calculada como taxa por unidade de volume, taxa por unidade de área ou taxa por unidade de massa (SCHMAL, 2014).

A difusão de Knudsen para poros não tortuosos circulares é apresentada pela Equação 14.

$$D_{A,K} = 97,0r \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (14)$$

Em que r : raio do poro, m; T : temperatura, em Kelvin; $D_{A,K}$: coeficiente de difusão de Knudsen, m^2/s ; M_A = massa molar do componente A, Kg/mol.

Para considerar o caminho tortuoso da molécula e a porosidade do material, a difusividade efetiva de Knudsen é calculada por meio da Equação 15.

$$D_{A,K,e} = D_{A,K} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (15)$$

Em que $D_{A,K,e}$ é o coeficiente de difusão efetiva de Knudsen (m^2/s); ε = porosidade do sólido; τ , tortuosidade do poro.

A difusão ordinária também contribui para o transporte molecular total através dos poros, a qual é representada pela Equação 16 (HINES, 1985).

$$D_{AB,e} = D_{AB}^0 \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (16)$$

Em que $D_{AB,e}$ é o coeficiente de difusão efetiva (m^2/s); ε = porosidade do sólido; τ , tortuosidade do poro e D_{AB}^0 é o coeficiente de interdifusão em soluções diluídas (m^2/s).

Para uma mistura binária de soluto A no solvente B, o coeficiente de difusão de A D_{AB} difundindo em uma solução infinitamente diluída de A em B implica que cada molécula A está em um ambiente de B essencialmente puro. No trabalho de engenharia, no entanto, é assumido o D_{AB} é um coeficiente de difusão representativo mesmo para concentrações de A de 5 a 10% molar (POLING, 2001). Vários métodos de estimação são introduzidos no D_{AB} , entretanto o método proposto por Wilke-Chang vem sendo o mais empregado (FLORENT *et al.*, 2015; MA *et al.*, 2015; MA *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2018; SHARMA *et al.*, 2012). A equação 17 foi proposta pelos autores (POLING, 2001).

$$D_{AB}^0 = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (17)$$

Em que, D_{AB}^0 é o coeficiente de interdifusão em soluções diluídas (cm^2/s), μ_B , viscosidade do solvente B (cP), V_A , volume molar do soluto na temperatura normal de ebulição (cm^3/mol), M_B , massa molar do solvente, (g/mol), T , temperatura absoluta (K), ϕ , fator de associação do solvente B (POLING, 2001).

Wilke e Chang recomendam que ϕ seja 2,6 se o solvente for água, 1,9 se é metanol, 1,5 se é etanol e 1,0 se não está associado. Esses autores testaram 251 sistemas de soluto-solvente e obtiveram um erro médio de cerca de 10% , mostrando que a equação 17 é adequada para estimar D_{AB}^0 , nessas condições (POLING, 2001).

Para a autodifusão ou transferência equimolar, a difusividade efetiva do material pode ser escrita conforme a Equação 18 (HINES, 1985).

$$\frac{1}{D_{A,e}} = \frac{1}{D_{A,K,e}} + \frac{1}{D_{AB,e}} \quad (18)$$

Em que, $D_{A,e}$ é o coeficiente de difusão efetivo de A no sólido poroso (m^2/s). $D_{A,K,e}$ é o coeficiente de difusão efetiva de Knudsen (m^2/s) e $D_{AB,e}$ coeficiente de difusão efetiva (m^2/s).

Um importante parâmetro usado para estimar os regimes que definem as etapas limitantes: Difusão e Reação em uma reação heterogênea é o fator de efetividade (η). Ele é definido como a razão entre o consumo real da “espécie A” dentro da partícula e o consumo de A, se toda a superfície do catalisador foi exposta à concentração externa. Ele é definido pela Equação 19 (HINES,1985):

$$\eta = \frac{1}{3\Phi^2} (3\Phi \coth 3\Phi - 1) \quad (19)$$

O fator de efetividade é plotado como uma função do módulo de Thiele (escala logarítmica) na Figura 27. Observa-se que quando módulo de Thiele (Φ) é baixo (ordem de magnitude 0,5), o fator de efetividade η é quase igual a 1 indicando que a taxa de reação observada é não limitada pela difusão interna. Por outro lado, o fator de efetividade varia linearmente com Módulo de Thiele para valores que variam de 2 a 10, indicando que a taxa de reação é limitada pela difusão. Para valores acima de 10, o fator de efetividade η um desvio mais significativo, indicando um forte efeito de difusão dentro dos poros da partícula esférica (SCHMAL, 2014).

Também é utilizado o Critério de Weisz-Prater (CWP), o qual utiliza valores medidos da velocidade da reação para determinar se a difusão está limitando a reação. Tal critério consiste na multiplicação do fator de efetividade (η) pelo quadrado do módulo de Thiele (Φ^2) e considera que para valores $\ll 1$, não há limitação da difusão interna e, por conseguinte, não existe gradiente de concentração no interior da partícula. Contudo, se $CWP \gg 1$, a difusão interna limita severamente a reação (FOGLER, 2017).

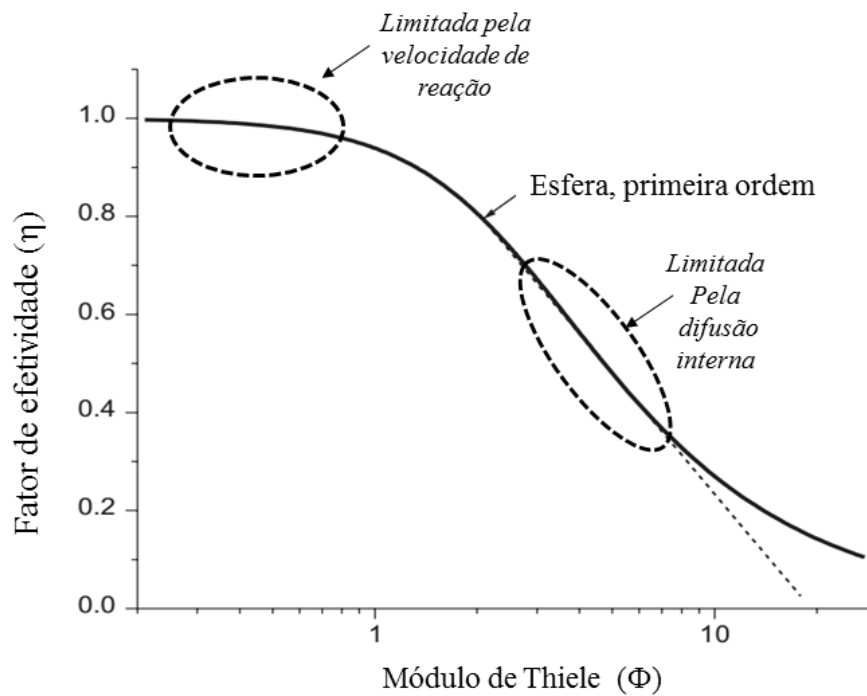


Figura 27: Fator de efetividade em função do módulo de Thiele.

Fonte: Adaptado de SCHMAL (2014).

9.3. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

Um catalisador heterogêneo é uma coleção de sítios ativos (*) localizado em uma superfície. Dessa forma em catálise heterogênea ocorre adsorção do reagente e dessorção do produto. Esse mecanismo se for lento pode influenciar a taxa de reação, caso contrário influencia muito pouco (CHORKENDORFF E NIEMANTSVERDRIET, 2003). A Figura 28 mostra, esquematicamente, a superfície do catalisador e as moléculas do reagente A adsorvidas (A^*) ocupando sítios catalíticos, em que ocorrerá a reação na superfície ($A^* \rightarrow R^*$) e posterior dessorção do produto (R).

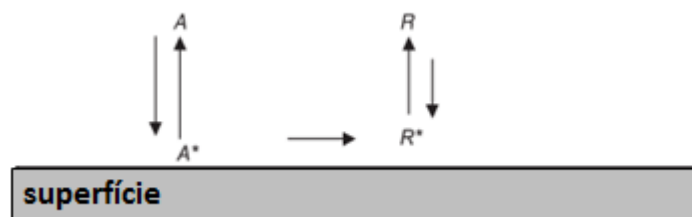


Figura 28: Esquema do processo de adsorção na superfície do catalisador.

Fonte: SCHMAL (2014).

As moléculas são dispersas na superfície (em locais ativos) por meio de processos físico-químicos de adsorção. A natureza e a força das ligações moleculares nos locais da superfície são de fundamental importância para a reação ocorrer. A atividade catalítica depende das forças de adsorção, quando a força de adsorção é fraca ela também é baixa, o que indica a presença das forças de Van Der Waals. No entanto, para ligações fortes, a atividade também é muito baixa. Portanto, as forças intermédias de adsorção favorecem uma maior atividade. Além disso, produtos fortemente ligados podem dificultar os locais de liberação de dessorção para a adsorção de novas moléculas (SCHMAL, 2014).

9.4. REAÇÃO NA SUPERFÍCIE DO CATALISADOR

9.4.1. Influência da concentração na taxa de reação

Em geral, a taxa de uma reação é determinada pelo monitoramento de seu progresso ao longo do tempo. Portanto, necessita-se de expressões que relacionem as concentrações de moléculas dos reagentes ao longo do tempo. A Equação 20 representa a ocorrência da reação de primeira ordem de um reagente R se transformando em um produto P.



A taxa de reação (r) que prevê o comportamento dessa reação é expressa pela equação 21.

$$r = -\frac{d[R]}{dt} = k[R] \quad (21)$$

Em que k é a constante da taxa da reação. Para obter as concentrações dependentes do tempo de R e P, integra-se a equação de taxa (Equação 21) pela separação de variáveis obtendo-se a equação 22 e 23.

$$\int_{[R]_0}^{[R]} \frac{d[R]}{[R]} = \int_0^t -k dt \quad (22)$$

$$\ln\left(\frac{[R]}{[R]_0}\right) = -kt \quad (23)$$

Os limites de integração seguem da consideração que $[R] = [R]_0$ em $t = 0$. Obtém-se a Equação 24 para as concentrações de reagente e produto.

$$[R] = [R]_0 e^{-kt}; [P] = [R]_0 (1 - e^{-kt}) \quad (24)$$

Dessa forma, a plotagem de $\log [R]$ versus tempo fornece uma maneira conveniente de verificar se a reação segue uma cinética de primeira ordem. Tal parcela deve render uma linha reta e a taxa constante segue da inclinação da linha.

Derivar a equação de taxa integrada de uma reação de segunda ordem é um pouco mais complicado. A reação de segunda ordem pode ser expressa pela equação 25, na qual dois reagentes (A e B) se convertem em um produto (AB).



A equação da taxa dessa reação é pela expressão 26.

$$r = \frac{d[AB]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (26)$$

Após algum tempo, uma quantidade x foi convertida, implicando que as concentrações de A e B são $[A]_0 - x$ e $[B]_0 - x$, respectivamente. Após a separação das variáveis e a substituição na Equação 24, tem-se a equação 27.

$$\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (27)$$

Assim, a plotagem $1/([A]_0 - x)$ versus tempo deve produzir uma linha reta com uma inclinação igual à constante de taxa de segunda ordem.

Uma segunda situação interessante ocorre se um dos dois reagentes estiver presente em grande excesso, tal que, por exemplo, $[B] \gg [A]$. Neste caso, $[B] = [B]_0 - x = [B]_0$ e conseqüentemente a Equação (27) reduz a forma muito mais simples, de uma reação de pseudo-primeira ordem, expressa pelas equações 28 e 29.

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} = [B]_0 kt \quad (28)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k[B]_0 t} \quad (29)$$

Para determinar a constante de taxa, usam-se os mesmos métodos mencionados a reação de primeira ordem, isto é, um gráfico de $\log [A]$ versus tempo. O produto $k [B]_0$ assume o papel de uma constante de taxa de pseudo primeira ordem, a partir do qual a taxa de segunda ordem verdadeira constante é facilmente obtida.

Finalmente, apesar de raros, a ocorrência de reações de ordem zero é um caso especial de uma reação de ordem pseudo zero surge se um reagente está presente em excesso, e a reação não altera visivelmente a concentração do reagente (CHORKENDORFF E NIEMANTSVERDRIET, 2003).

9.4.2. Influência da Temperatura na taxa de reação (Equação de Arrhenius)

As taxas de reação geralmente sobem quando a temperatura aumenta. Para uma reação elementar, a dependência da temperatura da constante é dada pela equação de Arrhenius, expressa pela equação 30.

$$K(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (30)$$

Sendo A chamado de fator pre-exponencial, E_a a energia de ativação (J/mol), R constante dos gases (8,31 J/(mol.K) e T a temperatura que ocorre a reação em K (CHORKENDORFF E NIEMANTSVERDRIET, 2003).

Arrhenius propôs sua equação em 1889 com base empírica, justificando-a com a hidrólise da sacarose em frutose e glicose. Note que a dependência da temperatura está no termo exponencial e que o fator pré-exponencial é uma constante. A interpretação física da equação de Arrhenius é a de um evento em que uma barreira de energia potencial tem que ser superada para conseguir uma reação completa. Para a determinação da energia de ativação, converte-se a Equação 30 na Equação 31 e a partir de uma série de medições, traçando o logaritmo da constante de taxa ($\ln k$) em relação ao inverso da recíproca temperatura ($1/T$), sendo a inclinação da reta a energia de ativação sobre a constante dos gases e o intercepto o logaritmo do fator pré-exponencial (CHORKENDORFF E NIEMANTSVERDRIET, 2003).

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (31)$$

10. MODELOS CINÉTICOS PARA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Existem vários modelos cinéticos abordados na literatura para alcoólise via catálise heterogênea, que apresentam vantagens e desvantagens. Modelos mais simples são de fácil utilização, porém podem não descrever completamente o sistema. Modelos mais complexos são aplicáveis para modelagem da taxa de reação durante todo o curso da reação, porém requer métodos computacionais complicados, que podem não ser tão benéficos para fins de engenharia (MILADINOVIC *et al.*, 2014). LEVENSPIEL (1999) comunga da mesma ideia de MILADINOVIC *et al.* (2014) quando reporta que, no projeto de reatores e *scale-up*, é essencial selecionar um modelo que represente razoavelmente a configuração do sistema.

Nos estudos cinéticos de reações heterogêneas, a taxa de reação pode ser simplificada, considerando a hipótese de que a reação que ocorre na superfície catalítica é tão lenta que torna-se a controladora da taxa da reação, e então, pode-se desconsiderar as limitações de transferência de massa externa e interna, além dos processos de adsorção e dessorção na descrição da taxa de reação.

Este modelo consiste em considerar a reação direta e inversa da reação. Numa reação bimolecular (Equação 32), a taxa da reação está em função dos reagentes quanto dos produtos, como pode se observar na Equação 33.



$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D \quad (33)$$

Em que, k_1 e k_2 são constantes cinéticas para reações direta e reversa, respectivamente. C_A , C_B , C_C e C_D são as concentrações dos componentes A, B, C, D, respectivamente. Elas podem ser representadas em função da conversão da espécie A (X_A), conforme mostrado nas Equações 34 e 35.

$$C_A = C_{A0} (1 - X_A) \quad (34)$$

$$C_C = C_D = C_{A0} \times X_A \quad (35)$$

O modelo Pseudo- Homogêneo (PH) de 1ª ordem considera que apenas a espécie A afeta a taxa da cinética da reação, despreza a reação inversa e é descrito pela Equação 36.

$$(-r_A)_{\substack{PH \\ 1a\ ordem}} = -\frac{d[C_{AO}(1 - X_A)]}{dt} = k_1(1 - X_A)C_{AO} \quad (36)$$

Entretanto, o modelo PH de 2ª ordem pressupõe que C_B influencia a cinética da reação assim com reação inversa. Ele é descrito pela Equação 37

$$(-r_A)_{\substack{PH \\ 2a\ ordem}} = -\frac{d[C_{AO}(1 - X_A)]}{dt} = k_1(1 - X_A)C_{AO}C_B - k_2C_{AO}^2X_A^2 \quad (37)$$

10.1. ESTUDO CINÉTICOS E MODELAGEM REPORTADOS NA LITERATURA

O estudo da cinética da reação é essencial para determinar a taxa de produção, o consumo de energia e a minimização dos custos do processo. Todos esses parâmetros são fundamentais para determinar a aplicabilidade industrial (ZHANG *et al.*, 2012). A cinética de reação da etanólise é essencial para o projeto de reatores, e é objeto de vários estudos. Embora as reações que envolvam catalisadores heterogêneos sejam mais complexas que um mecanismo de reação elementar encontrados em catálise homogênea, muitos trabalhos reportados na literatura de diversas partes do mundo (FLORENT *et al.*, 2016; GURAV *et al.*, 2014; KONWAR *et al.*, 2016; LUX *et al.*, 2015; MA *et al.*, 2017; MAHTO *et al.*, 2016; QING *et al.*, 2011; RATTANAPHRA *et al.*, 2011; SHARMA *et al.*, 2012; TARAKCI e ILGEN, 2018) conseguiram descrever o comportamento cinético de reações heterogêneas empregando modelos mais simples como o modelo pseudo-homogêneo de primeira e segunda ordem.

Um trabalho recentemente publicado (abril de 2018) na revista *Chemical Engineering & Technology* (fator de impacto: 2.051) por um grupo de pesquisadores da Turquia (TARAKCI e ILGEN, 2018) abordou o modelo pseudo-homogêneo de primeira ordem para explicar os sistemas heterogêneos. O trabalho dos autores investigou os parâmetros de reação como relação molar de metanol/ácido oleico, quantidade de catalisador, temperatura de reação e desempenho de reutilização para esterificação de ácido oleico com metanol usando $Zr(SO_4)_2$ como um catalisador heterogêneo, e o estudo cinético

deles confirmou que o modelo de primeira ordem pseudo-homogêneo foi apropriado para a reação de esterificação (TARAKCI e ILGEN, 2018). Outro trabalho que também abordou o modelo de pseudo-homogêneo de primeira ordem para descrever a catálise heterogênea foi um artigo publicado, na revista *Journal of Environmental Chemical Engineering* pelos pesquisadores da Índia MAHTO *et al.* (2016). O estudo deles envolveu a utilização de dois óxidos de grafeno diferentes como IGO (Óxido de grafeno melhorado) e MGO (óxido de grafeno modificado) na esterificação do ácido oleico com metanol. Os grupos SO_3H no óxido de grafeno são os principais responsáveis pela esterificação. Os resultados revelaram que a reação seguiu a cinética de pseudo-homogênea de primeira ordem em todas as temperaturas testadas (70, 80 e 90 °C) e a energia de ativação foi calculada em $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (MAHTO *et al.*, 2016).

Pesquisadores filipinos, KONWAR *et al.* (2016), publicaram um artigo no *Fuel Journal* (fator de impacto: 4.601) um trabalho que constatou que o modelo pseudo-homogêneo de segunda ordem foi eficiente para descrever a esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos sobre um catalisador de carbono sulfonado mesoporoso com precisão maior que 98%. Já FLORENT *et al.* (2016) testaram vários modelos, e o modelo mais simples, pseudo-homogêneo, foi capaz de descrever melhor o sistema. Segundo os autores, a lei de taxa cinética para a transesterificação de trioleína com metanol sobre um catalisador de ZnAlO consistiu em três expressões de segunda ordem, levando em conta o equilíbrio termodinâmico. As taxas de reação incluindo a adsorção de metanol como a etapa determinante da taxa com um mecanismo Eley-Rideal também foram consideradas, mas levaram a resultados menos precisos quando as constantes cinéticas de ambos os modelos foram otimizadas (FLORENT *et al.*, 2016).

Então, embora a reação sobre catálise heterogênea seja mais complexa e existam diversos fenômenos físicos e químicos, além de transferência de massa e difusão interna dentro de partículas de poros que afetam a taxa de reação global (que foi estudada pelo manuscrito em análise). O passo limitante da cinética pode ser a reação química que ocorre na superfície. Dessa maneira, o modelo pseudo-homogêneo pode ser usado para descrever o modelo com sucesso, como pode ser demonstrado por vários trabalhos em todo o mundo que adotaram esta abordagem.

Um levantamento sobre o mecanismo e a cinética da reação de alcoólise via catálise heterogênea é dado na Tabela 5, assim como os parâmetros cinéticos (a taxa de reação, energia de ativação, fator pré-exponencial, constante cinética) encontrados para

prever o comportamento da reação no sistema. Os três primeiros trabalhos apresentados na Tabela 5, MA *et al.* (2015); ZHANG *et al.* (2012) e JIANG *et al.* (2013), respectivamente, estimaram o comportamento da reação de esterificação empregando resinas de troca catiônica, como catalisador sólido, pelo modelo pseudo-homogêneo de 2^a ordem. Eles avaliaram a conversão de ácidos graxos livres em éster ao longo de 8 horas, determinaram a energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e a previsão do modelo empregado se mostrou eficiente com coeficiente de correlação (R) maiores que 0,9 e erros menores que 10%. O trabalho reportado por MA *et al.* (2017) também empregou o modelo pseudo-homogêneo, no entanto foi estudado a reação de transesterificação utilizando resina aniônica e encontrou-se o modelo de 1^a ordem. Ele também foi eficiente para explicar o comportamento da reação, com valor de R maior do que 0,9. Dessa forma, constatou-se que o modelo pseudo-homogêneo adequa-se na descrição da cinética de sistemas heterogêneos, que fazem uso da resina de troca iônica e visam à produção de ésteres alquílicos.

Observa-se que apesar da grande importância industrial dos parâmetros cinéticos e sua aplicação na simulação dos processos, dados experimentais cinéticos, energia de ativação, fator pré-exponencial, taxa da reação, constante da equação são escassos na literatura. Em se tratando do óleo de macaúba, esses tipos de estudos são mais carentes ainda. Na plataforma da Capes, quando se pesquisou os termos: *kinetic*, *Acrocomia aculeata*, *macauba* e *macaw*, não se encontrou, até o momento, nenhum trabalho que realizasse um estudo cinético da reação de esterificação empregando o óleo de macaúba de alta acidez e resina de troca iônica. Os trabalhos que abordavam estudo cinético explorando o uso do óleo de macaúba, encontrados na plataforma, foram os estudos reportados por MICHELIN *et al.* (2015), BRESSANI *et al.* (2015) e PRADO *et al.* (2016). Os pesquisadores avaliaram a cinética da reação empregando os catalisadores: Enzima Novozym 435; enzima *Thermomyces lanuginosus* sobre um suporte com resina PHB e mistura dos óxidos Ca-Al, respectivamente. Verificou-se que os pesquisadores desses trabalhos determinaram a velocidade da reação, mas não estimaram os parâmetros cinéticos como a energia de ativação e o fator pré-exponencial. Ou seja, há uma deficiência de dados cinéticos quando se trata de produção de ésteres alquílicos utilizando óleo da polpa de macaúba.

Com o intuito de preencher essa lacuna, procurando obter uma maior quantidade de dados experimentais confiáveis e desenvolver modelos preditivos para

estimar a cinética da reação e que auxiliem na otimização e simulação de processos industriais, esse trabalho almejou realizar um estudo cinético da reação de esterificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo da polpa de macaúba com o etanol e resina de troca catiônica (sistema heterogêneo) buscando um modelo mais simples para prever com eficiência o sistema.

Tabela 5: Estudos reportados na literatura que abordaram o estudo cinético das reações que visam ésteres alquílicos como produto final.

Tipo de matéria-prima	Catalisador	Álcool	t (h)	Modelo	R ² do modelo	Reação direta		Reação indireta		Referências
						Ea (kJ/mol)	A (mol·L·s) ⁻¹	Ea (kJ/mol)	A (mol·L·s) ⁻¹	
Óleo acidificado	SCER	Metanol	8	Pseudo-homogêneo 2 ^a ordem	0,9764	46,76	117,67	15,56	6,05 × 10 ⁻³	(MA <i>et al.</i> , 2015)
Óleo residual	NKC-9	Etanol	8	Pseudo-homogêneo 2 ^a ordem	0,995	68,47	4,64 × 10 ⁻⁶	34,27	3,92 × 10 ⁻³	(ZHANG <i>et al.</i> , 2012)
Ácido oleico	SCER	Etanol	8	Pseudo-homogêneo 2 ^a ordem	-	24,80	114,14	23,59	2,669	(JIANG <i>et al.</i> , 2013)
Óleo residual (transesterificação)	SCER modificada com FeCl ₃	Metanol	3	Pseudo-homogêneo 1 ^a ordem	0,9994	35,51	2,55 × 10 ³	-	-	(MA <i>et al.</i> , 2017)
Óleo de Macaúba	Enzima Novozym 435	Etanol	6	-	-	-	-	-	-	(MICHELIN <i>et al.</i> , 2015)
Óleo de Macaúba	Enzima <i>Thermomyces lanuginosus</i> + resina PHB	Etanol	0,33	-	-	-	-	-	-	(BRESSANI <i>et al.</i> , 2015)
Óleo de Macaúba	Ca-Al	Metanol	-	Pseudo-homogêneo 1 ^a ordem	-	-	-	-	-	(PRADO <i>et al.</i> , 2016)
Ácido oleico	Zr(SO ₄) ₂	Metanol	3h	Pseudo-homogêneo 1 ^a ordem	0,99	-	-	-	-	(TARAKCI e ILGEN, 2018)
Ácido oleico	Óxidos de grafeno com grupos SO ₃ H	Metanol	4h	Pseudo-homogêneo 1 ^a ordem	-	13	29 *	-	-	(MAHTO <i>et al.</i> , 2016)

SCER: *Sulfonated cation exchange resins*, Resina de troca catiônica sulfonada. *(min⁻¹)

11. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A quimiometria é popularmente conhecida na comunidade científica como uma ferramenta estatística que faz uso de métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada, e disponibilizar ferramentas para o processamento dos dados químicos estudados, com a finalidade de fornecer o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos (FERREIRA *et al.*, 1999). Por meio dela é possível otimizar o planejamento de ensaios experimentais de tal forma que se consegue extrair um grande número de informações de um pequeno número de experimentos estatisticamente significativos (MA *et al.*, 2015).

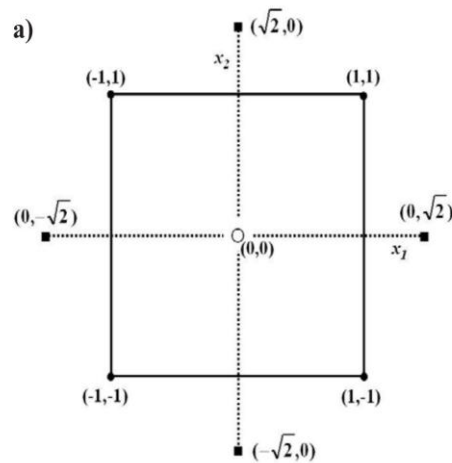
O planejamento experimental fatorial é uma abordagem sistemática e estruturada para a realização da triagem das variáveis de um sistema. Fatores que são estudados são variados simultaneamente em dois níveis (alto e baixo), fornecendo informações sobre os efeitos, se eles estão exibindo um efeito positivo, negativo ou neutro sobre a resposta de interesse. Além disso, o planejamento experimental fatorial proporciona informação importante sobre as interações, isto é, como o efeito de uma variável influencia a outra, o que não é conseguido através de abordagens mais tradicionais. A construção de pontos centrais replicados permite o teste de curvatura na região experimental e possibilita realizar a validação do modelo estatístico (DE SOUSA *et al.*, 2008). Planejamentos fatoriais podem ser reduzidos a frações e permitem essencialmente a obtenção de informações dos efeitos mais importantes e retiram, na maioria das vezes, as mesmas conclusões caso fosse realizado um fatorial completo com menos ensaios experimentais. Os planejamentos que apresentam estas características são conhecidos como planejamentos fatoriais fracionários (DE SOUSA *et al.*, 2008; TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Após a realização dos experimentos de triagem, os fatores significativos são selecionados e uma metodologia de análise de superfícies de respostas pode ser executada para otimização do experimento. Neste sentido, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores. A metodologia de superfície de resposta baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, dão condições de explorar o sistema até sua otimização (TEÓFILO e FERREIRA, 2006). O planejamento composto central (*central composite design*, CCD) e planejamento Doehlert são

as classes de planejamentos mais utilizadas para ajustar modelos quadráticos aplicados na metodologia de superfície de resposta.

O planejamento composto central é o mais popular dentre os planejamentos de experimentos de segunda ordem. Basicamente, os experimentos propostos por esse planejamento são constituídos de pontos fatoriais (-1, +1), ponto central (0), que será executado com réplicas e dará uma estimativa interna do erro puro; pontos axiais (- α , + α ,) que irão determinar os termos quadráticos. Esses dois últimos tipos de pontos foram acrescentados ao planejamento fatorial para permitir a estimativa do modelo de superfície de resposta de segunda ordem (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Para construção de um planejamento CCD é necessário definir o número de variáveis estudadas (k), qual planejamento fatorial será empregado (completo $2k$ ou fracionário $2k-b$) e quantos experimentos serão realizados no ponto central ($2k$). O número de experimentos a ser realizado é dado por $2k+2k+1$. A Figura 29 ilustra os pontos experimentais no sistema de coordenadas definidas pelos eixos x_i para o planejamento composto central 2^2 ($k=2$ variáveis). E a Tabela 6 descreve como o valor de α varia com o número de variáveis (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).



(●) planejamento fatorial, (■) pontos axiais e (○) ponto central

Figura 29: pontos experimentais no sistema de coordenadas definidas pelos eixos x_i para o planejamento composto central 2^2 .

Fonte: TEÓFILO e FERREIRA (2006).

Tabela 6: Alguns planejamentos CCD e suas características.

Nº variáveis(k)	2	3	4	5
Valor de b para 2^{k-b}	0	0	0	0
Nº de exp. no planejamento fatorial	4	8	16	32
Nº de exp. no ponto axial	4	6	8	10
Valor de α	1,414	1,682	2,000	2,378

Fonte: TEÓFILO e FERREIRA (2006).

Planejamentos experimentais e superfícies de respostas são reportadas por muitos trabalhos para planejar, selecionar experimentos de forma otimizada, estudar os efeitos de variáveis no sistema e otimizar os parâmetros de processo de produção de biodiesel via catálise heterogênea. Essa abordagem estatística permite um estudo com maiores informações do sistema por meio de menores números de ensaios, estatisticamente significativos (FERREIRA *et al.*, 1999; MA *et al.*, 2015). Para conhecer quais variáveis e quais níveis devem ser avaliados, é necessário se orientar em trabalhos reportados anteriormente, ou caso não tenha, trabalhar com faixas mais amplas na etapa de triagem. Nesse contexto, foi feito um levantamento de diversos trabalhos reportados na literatura que estudam a produção de biodiesel empregando resinas de troca iônica como catalisadores sólidos e as condições operacionais ótimas encontradas. A Tabela 7 mostra o levantamento realizado.

Os dois primeiros trabalhos mostrados na Tabela 7, JAYA *et al.* (2015) e SAMART *et al.* (2015) estudaram a reação de transesterificação utilizando o óleo de pongamia e de semente de seringueira, respectivamente, e resina de troca iônica na obtenção de biodiesel. Os parâmetros do processo foram otimizados e os sistemas atingiram 80 e 84% de conversão, respectivamente. A carga do catalisador foi um dos fatores avaliados pelos trabalhos e obteve seu máximo em 2 e 14,5 %, em massa, respectivamente. Também avaliaram-se os valores da razão molar álcool óleo, que foi de 9:1 e 16:1. Já para a temperatura do banho (T) foi 75°C e 130°C e para o tempo (t) foi 3 e 48 horas.

Os outros trabalhos (COLONELLI e SILVA, 2014; FU *et al.*, 2015; JIANG *et al.*, 2013; KARNJANAKOM *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2012;) abordaram a otimização da reação de esterificação utilizando resina de troca iônica. Cada uma dessas pesquisas trabalhou com um tipo de matéria-prima diferente, sendo elas: óleo de colza acidificado, óleo de *hevea brasiliensis*, óleo acidificado, ácido oleico puro, óleo residual, óleo de macaúba. Contudo, essas matérias-primas assemelhavam-se por apresentar alto teor de acidez e podiam ser empregadas em processos semelhantes. A faixa de carga de catalisador

encontrada nas condições ótimas dos estudos envolvendo a esterificação foi de 5 a 47% e para a razão molar álcool/óleo foi de 4:1 a 29:1.

A temperatura foi um parâmetro avaliado em todos os estudos que envolveram a esterificação e teve uma variação entre 78 a 153 °C, sendo que os trabalhos de KARNJANAKOM *et al.* (2016) e ZHANG *et al.* (2012) apresentaram uma temperatura ótima mais elevada que os outros trabalhos, 120 e 153°C, respectivamente, e isso provavelmente ocorreu pois nesses estudos utilizaram-se reatores de alta pressão e membranas, o que ajuda o sistema a manter essas altas temperaturas. O valor da velocidade de agitação foi otimizada apenas por JIANG *et al.* (2013) e COLONELLI e SILVA (2014), os quais encontraram os valores ótimos de 600 e 1000 rpm, respectivamente. Já para o tempo os valores otimizados encontra-se entre 2 a 8 horas, sendo o de 2 horas o trabalho reportado por KARNJANAKOM *et al.* (2016), que é um reator de alta pressão. Todos os trabalhos mostraram grande eficiência na execução e conseguiram extrair um grande número de informações de um pequeno número de experimentos.

Tabela 7: Parâmetros de processo reportados pela literatura que utilizaram a resina de troca iônica na produção do biodiesel.

Tipo de matéria-prima	Teor de acidez (% em massa)	Catalisador	Processo	Carga de catalisador (%massa)	Razão molar Álcool/Óleo	Velocidade de agitação (Rpm)	T (°C)	Tempo de reação (h)	Conversão (%)	Referência
Óleo de pongamia	-	Indion 810	Transesterificação em batelada	2	9:1 (Etanol)	270	75	3	80	(JAYA <i>et al.</i> , 2015)
Óleo de sementes de serigueira	-	SO3H-MCM-41	Transesterificação em batelada	14,5	16:1 (Metanol)	750	130	48	84,0	(SAMART <i>et al.</i> , 2015)
Óleo de colza acidificado	32,7	ST-DVB-SO3H	Esterificação em batelada	10	15:1 (Metanol)	-	100	3	87,8	(FU <i>et al.</i> , 2015)
Óleo de <i>Hevea brasiliensis</i>	14,5	SO3H-MCM-41	Esterificação em batelada (reator de alta pressão)	5	16:1 (Metanol)	-	153	2	95,5	(KARNJANAKOM <i>et al.</i> , 2016)
Óleo acidificado	69,1	SCER	Esterificação em batelada	35	9:1 (Etanol)	-	78	8	75,2	(MA <i>et al.</i> , 2015)
Ácido oleico puro	-	SCER	Esterificação em batelada	47	9:1 (Etanol)	600	82	8	93	(JIANG <i>et al.</i> , 2013)
Óleo residual	76,7	NKC-9	Esterificação (membrana)	11	29:1 (Etanol)	-	120	8	56,5	(ZHANG <i>et al.</i> , 2012)
Óleo de macaúba	63,0	Amberlyst 15	Esterificação em batelada	20	4:1 (Etanol)	1000	80	3	65	(COLONELLI e SILVA, 2014)

SCER: *Sulfonated cation exchange resins*, Resina de troca catiônica sulfonada.

Neste contexto, como o presente trabalho busca avaliar um processo alternativo de produção de biodiesel, pesquisando o potencial do óleo de polpa de macaúba ácida como matéria-prima; a substituição de metanol por etanol, álcool obtido de forma sustentável e utilização da resina de troca catiônica (Purolite CT275) como catalisador, percebe-se a necessidade de explorarem-se vários parâmetros do processo. Dessa forma, utilizar a análise multivariada é fundamental para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada, e disponibilizar ferramentas para o processamento dos dados químicos estudados e fornecer o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos para prever com eficiência o sistema.

CAPÍTULO 2

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E SELEÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS, CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA PROPOSTO PARA A SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO DE AGL

1. INTRODUÇÃO

A caracterização das matérias-primas é fundamental para se obter um maior conhecimento a cerca de suas propriedades e potenciais. O presente trabalho avaliou os parâmetros mais relevantes como índice e teor de acidez, umidade, perfil dos ácidos graxos e massa molecular do óleo de macaúba conforme recomendado pela AOCS e ASTM. A *American Oil Chemists' Society* (AOCS) é referência quando se trata de métodos relacionados a caracterização de óleos, gorduras, proteínas, surfactantes e materiais relacionados. Enquanto, a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) desenvolve e publica normas técnicas para uma ampla gama de materiais, produtos, sistemas e serviços.

O conhecimento da composição dos ácidos graxos tem sido considerado um dos fatores mais importantes para discernir se uma matéria-prima pode ser utilizada na produção do biodiesel. Ela está associada diretamente à estabilidade oxidativa do biodiesel, a qual favorece o bom funcionamento dos motores e um maior tempo de prateleira do combustível em presença de oxigênio (CORSINI, 2008). A origem da instabilidade dos compostos orgânicos frente ao oxigênio reside nas insaturações, ou duplas ligações, entre os carbonos das moléculas. Quanto maior o número dessas ligações duplas em uma molécula, mais instável é o biodiesel formado (NUNES, 2013). O método recomendado pela AOCS para essa análise é o método Ce 1-62 (AOCS, 2005), o qual desfragmenta os tri, di e mono glicerídeos em ácidos graxos livres, por meio de uma reação de transesterificação, e derivatiza-os para que possam ser analisados por Cromatografia Gasosa.

A figura 30 apresenta a estrutura de um triglicerídeo misto, ressaltando os três fragmentos de ácidos graxos e glicerol que podem ser obtidos com sua decomposição.

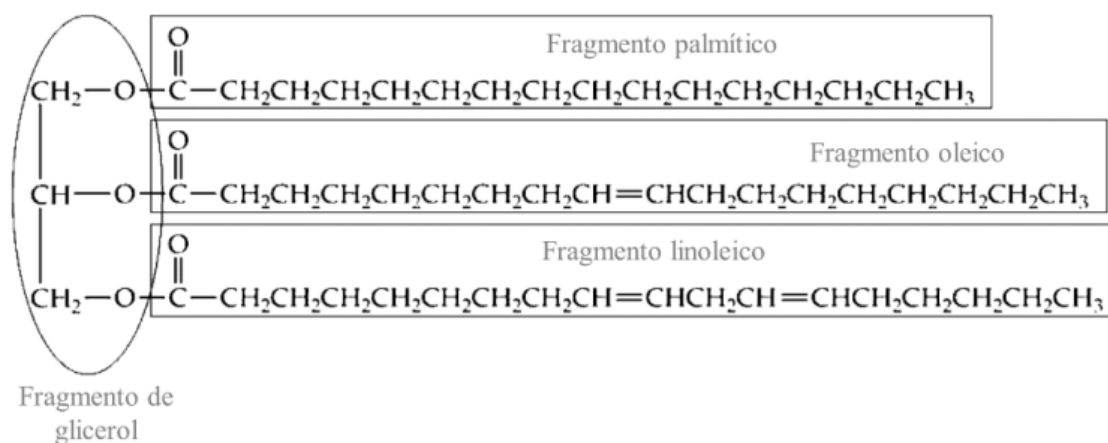


Figura 30: Quatro fragmentos de uma molécula de um triglicerídeo misto.

Fonte: SILVA (2016).

A avaliação dessa composição também pode auxiliar no projeto e dimensionamento de equipamentos, modelagem e tecnologia de simulação, otimização e controle de processos (GARCÍA *et al.*, 2013). Sendo que, para a escolha do método preditivo são levados em consideração a eficiência e a precisão das propriedades dos componentes puros e misturas. Além do mais, geralmente, os trabalhos que têm como objetivo a caracterização de óleos ou biodiesel selecionam um pseudo-componente para representar as características gerais destas misturas multicomponentes ou avaliam as propriedades de diversas substâncias presentes nos óleos e biodiesel, calculando, através de regras de mistura simples, as propriedades das misturas finais (SILVA, 2016).

A análise do índice de acidez (IA) no óleo, assim como o teor de umidade também são de grande importância para verificar o grau de conservação do óleo, já que a decomposição, seja por oxidação, hidrólise ou fermentação, tende a aumentar a concentração de AGL nos mesmos (SILVA, 2013). Além do mais, ela direciona qual processo produtivo deve ser utilizado. Os métodos recomendados para a determinação do IA e teor de umidade são os métodos Cd 3-63 (AOCS, 2009) e D4176 (ASTM, 2014).

A caracterização do óleo é de grande importância para se verificar qual processo seria mais adequado para utiliza-la na produção de biodiesel. E esperava-se que ela necessita-se de um desenvolvimento de um processo alternativo como a catálise heterogênea, que é amplamente empregada por sua facilidade de recuperação e reúso do

catalisador, dispensar a etapa de neutralização e não possuir restrições do teor de acidez e umidade (ALTAMIRANO *et al.*, 2016, BASSO *et al.*, 2014). Nessa tese de doutorado, optou-se por trabalhar com resinas macroporosas de troca iônica (sólidos poliméricos). Elas atraíram considerável atenção por causa de suas múltiplas vantagens como catalisador heterogêneo e por apresentarem macroporos que facilitam o acesso dos reagentes aos sítios ativos (JAYA *et al.*, 2015; GOMES *et al.*, 2016; HE *et al.*, 2015). Esse tipo de catalisador também pode ser utilizado em operações de longo prazo, não causam a corrosão de equipamentos e não possuem restrição ao teor de acidez (MA *et al.*, 2015).

A certificação do biodiesel pelo método que emprega cromatografia em fase gasosa é normalmente realizada em modo semi-automatizado usando produtos com alta pureza (FEDOSOV *et al.*, 2014). Entretanto, os estudos envolvem condições de reação que produzem subprodutos residuais, como monoglicerídeos (MG), diglicerídeos (DG), triglicerídeos (TG) e AGL. Esses produtos podem levar a problemas graves ao equipamento devido à obstrução da coluna cromatográfica quando várias análises de composição desconhecida são testadas. Métodos alternativos, como TLC e HPLC, são mais adequados para avaliar o progresso da reação em misturas brutas. O método de HPLC revela um bom potencial para monitorar os componentes envolvidos na reação, pois viabiliza a análise direta de todos os componentes do biodiesel (AGL, ésteres de ácidos graxos e glicerídeos) sem derivatização (FEDOSOV *et al.*, 2014; HOLČAPEK *et al.* 1999). Neste trabalho, adaptou-se o método proposto por HOLČAPEK *et al.* (1999), o qual utiliza a técnica HPLC para monitorar os produtos de esterificação.

2. METODOLOGIA

2.1. REAGENTES

O óleo da polpa da macaúba de acidez mais elevada foi adquirido da Cooperativa Riachão, associação de pequenos colaboradores rurais na cidade de Montes Claros, Minas Gerais, Brasil. O óleo de baixa acidez foi produzido no Laboratório de Termodinâmica Aplicada a Processos do Departamento de Engenharia Química da UFMG, Campus Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais.

As resinas testadas como catalisadores sólidos foram a Purolite A 500/2788 e a Purolite CT275 fornecidas pela Kurita do Brasil LTDA (São Paulo, Brasil), e Amberlyst

A26 OH adquirida da Rohm and Haas Química, Ltda (São Paulo, Brasil). As propriedades das resinas são disponibilizadas pelos fornecedores e mostradas na Tabela 8.

Tabela 8: Propriedades físico-químicas das resinas de troca iônica testadas

	Amberlyst A26 OH (aniônica)	Purolite A 500/2788 (aniônica)	Purolite CT275 (catiônica)
Caráter da estrutura	Aniônica (alta basicidade) Macroporosa	Aniônica (alta basicidade) Macroporosa	Catiônica (alta acidez) Macroporosa
Matriz	Poliestireno co-divinilbenzeno	Poliestireno co-divinilbenzeno	Poliestireno co-divinilbenzeno
Aparência	Partículas Esféricas	Partículas Esféricas	Partículas Esféricas
Grupo funcional	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	SO_3^-
Forma iônica de troca	OH^-	Cl^- (inicial) OH^- (após tratamento)	H^+
Tamanho da partícula (mm)	0,6- 0,7	0,8-1,3	0,6- 0,9
Capacidade total da resina (meq/g) base seca	0,8	1,15 (forma de Cl^-)	5,2
Diâmetro médio dos poros (nm)	29	-	60-75
Porosidade:			
Volume do poro (mL/g)	0,2	-	0,4-0,6
Área superficial (m^2/g)	30	-	20-40
Teor de umidade (%)	66-75	53-58	51-59
Densidade específica (g/mL)	0,68	1,08	1,2
Temperatura Máxima ($^{\circ}\text{C}$)	60	60 (OH^-) 100 (Cl^-)	130

Fonte: Dados do fornecedor.

As análises de cromatografia líquida e gasosa procederam com reagentes grau HPLC. Os reagentes trifluoreto de boro e o padrão supelco 37 (mistura de 37 ésteres) foram obtidos da Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil). Já os padrões: ácido oleico, oleato de metila, 1-monooleína, 1,3 dioleína e trioleína foram adquiridos da Fluka Analytical Sigma-Aldrich. O acetato de etila foi fornecido pela Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A. (Rio de Janeiro, Brasil); o metanol e o isopropanol da J. T. Backer (EUA); o etanol da

Synth (São Paulo, Brasil) e o n-hexano da Mallinckrodt Chemicals (EUA). Água deionizada utilizada foi obtida pelo sistema de purificação Millipore Direct-Q (Darmstadt, Alemanha).

Os demais materiais utilizados foram de grau analítico (P.A.) ou Absoluto. O biftalato de potássio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, fenolftaleína, cloreto de sódio foram adquiridos da Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil). O etanol anidro (99,8%) foi obtido da Dinamycs (São Paulo, Brasil) e o ácido clorídrico da Vetec (São Paulo, Brasil).

2.2. OBTENÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA DE BAIXA ACIDEZ

Obteve-se o óleo de baixa acidez por meio dos frutos de macaúba coletados na UFMG Campus - Pampulha, Belo Horizonte Minas Gerais, na safra 2013/2014. A primeira coleta foi realizada no dia 09 de dezembro de 2013 e a segunda no dia 20 de janeiro de 2014. Os frutos foram descascados e despolidos, sendo a polpa congelada a -6°C . Para extração do óleo e posterior análises químicas do mesmo, as polpas foram descongeladas, secas em estufa de circulação forçada a 130°C , por 3 horas e, em seguida, trituradas. A extração foi feita em prensa mecânica de modelo KAF67/DZ100LS4 da SWE – EURODRIVE, Brasil (Figura 31). Em seguida, o óleo foi transferido para frascos âmbar, envoltos com papel alumínio para evitar o contato com a luz e armazenados refrigerados (em torno de 6°C).



Figura 31: Prensa mecânica utilizada para a produção do óleo de baixa acidez.

2.3. PRÉ-TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE POLPA DE MACAÚBA

As impurezas do óleo bruto foram removidas usando o papel de filtro com um tamanho médio de poro de 28 μm . Os óleos da polpa de macaúba foram caracterizados por ensaios físico-químicos, tais como: teor de umidade, índice de acidez, teor de ácidos graxos livres, perfil de ácidos graxos e determinação da massa molecular.

2.3.1. Teor de umidade

Determinou-se o teor de umidade por meio da titulação de Karl Fischer, de acordo com o método ASTM D4176 (ASTM, 2014). Para tal análise, utilizou-se a infraestrutura do Laboratório de Ensaio de Combustíveis do Departamento de Química da UFMG, Campus Pampulha.

2.3.2. Índice de acidez (IA), teor de ácidos graxos livres (AGL)

A determinação do índice de acidez do óleo obtido da polpa foi executada de acordo com a norma da AOCS (2009), método Cd 3-63, utilizando solução etanólica de hidróxido de potássio 0,1 mol/L, previamente padronizado com biftalato de potássio, e uma solução contendo partes iguais de etanol e isopropanol como solvente. Estimou-se o IA por meio da equação 38 e o teor de ácidos graxos livres pela equação 39. No cálculo, selecionou-se o ácido majoritário (ácido oleico, 282,46 g/mol) para representar as características gerais dessa misturas multicomponentes presentes no óleo.

$$IA = \frac{(V_{KOH(amostra)} - V_{KOH(Branco)}) \times C_{KOH} \times MM_{KOH}}{m_{amostra}} \quad (38)$$

$$AGL (\%) = \frac{IA \times 10^{-3} \times 282,46}{56,11} \times 100 \quad (39)$$

Em que, IA é o índice de acidez (mg KOH/g de amostra); $V_{KOH(amostra)}$ é o volume (mL) da base usada na titulação da amostra; $V_{KOH(Branco)}$ é o volume (mL) da base utilizada na titulação do branco; C_{KOH} é a Concentração da base utilizada (mol/L); MM_{KOH} é a molaridade da base (56,11 g/mol) e $m_{amostra}$ é a massa da amostra (g).

2.3.3. Composição do perfil de ácidos graxos

A composição do perfil de ácidos graxos dos óleos utilizados foi executada no Laboratório de ensaios de combustíveis da UFMG- Campus Pampulha, em duplicata. Para a análise do perfil de ácidos graxos, as amostras foram esterificadas e transesterificadas conforme o Método Oficial Ce 1-62 previsto pela AOCS (2005). O cromatógrafo utilizado foi o CG-2010 Shimadzu, equipado com detector de ionização de chama (*Flame Ionization Detector*, FID) e coluna capilar (DB-Wax, 30 m 0,25 mm i.d., 0,25 μ m, J & W Scientific).

Os ésteres metílicos obtidos na derivatização foram produzidos com o catalisador trifluoreto de boro (BF_3), foram avaliados sob as seguintes condições: volume da alíquota injetada de 1,0 μ L; injetor no modo Split (1:100) e temperatura igual a 250 °C; temperatura do detector igual a 260 °C; programação do forno de 70 °C com taxa de aquecimento de 4 °C/min até 230 °C, e constância de 10 minutos a 230 °C. Utilizou-se gás

hélio como gás de arraste com velocidade linear de 28,1cm/s e o tempo de análise foi de 55 min. A identificação dos ácidos graxos foi feita por comparação dos tempos de retenção das amostras com o tempo de retenção de padrões cromatográficos de ésteres metílicos (Supelco37) e a quantificação foi feita pelo método da padronização externa, utilizando as porcentagens de áreas dos picos em porcentagem de massa.

2.3.4. Massa molar média

A massa molar média do óleo de polpa de macaúba foi calculada com base na composição de ácidos graxos, que foi determinada por cromatografia em fase gasosa (A.O.C.S. Método Oficial Ce 1-62). Para o cálculo, empregou-se a equação 40.

$$MM_{média (óleo)} = 3 \times \left[\sum (MM_{ácido\ graxo,i} - 1) \times C_{\%} \right] + 41 \quad (40)$$

Em que $MM_{média (óleo)}$ expressa a massa molar média do óleo; $(MM_{ácido\ graxo,i} - 1)$ é a massa molar do ácido graxo i , o valor 1 subtraído corresponde à massa molar de um hidrogênio (do grupo hidroxila), o qual é removido do ácido graxo para a formação de um triglicerídeo; o valor 3 representa a combinação de 3 ácidos graxos para formação de um triglicerídeo e o valor 41 a massa molar da cadeia $-CH_2CHCH_2-$ que liga os três ácidos graxos para formar o triglicerídeo (Figura 31) e $C_{\%}$ expressa a contribuição percentual do ácido graxo i na composição do óleo obtida por CG-FID.

2.4. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA ESTIMAR A CONVERSÃO POR HPLC-ELSD.

A produção de biodiesel por esterificação catalítica foi determinada com base no teor de AGL no óleo de polpa de macaúba antes e após a reação. A análise dos principais constituintes do biodiesel (AGL, ésteres metílicos, MG, DG e TG) foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência empregando o detector de dispersão de luz evaporativa (*Evaporative Light Scattering Detector*, ELSD). O método proposto baseou-se no trabalho de HOLČAPEK M. *et al.* (1999). Utilizou-se a infraestrutura do Laboratório de Ensaios de Combustíveis da UFMG, Campus Pampulha para o desenvolvimento do método, assim como a análise das amostras.

Inicialmente, prepararam-se as amostras de óleo e os produtos obtidos por meio da diluição com solução isopropanol:n-hexano (5:4), em um fator de diluição de 20 vezes e, posterior, filtração com um microfiltro de seringa e transferência para um vial de 1,5 mL com tampa e batoque.

As amostras foram encaminhadas para a análise cromatográfica. O cromatógrafo líquido utilizado era equipado com um sistema quaternário de bombas (modelo LC-20AT Shimadzu) e um amostrador automático (modelo SIL 20A HT - Shimadzu) com desgaseificador modelo DGU-20A5, forno de coluna modelo CTO-20A, e ELSD modelo LT II. A detecção procedeu-se com o ELSD operando com temperatura de evaporação de 40 °C, pressão equivalente a 2 bar, sinal com ganho de 6 e 2 Hz. Executou-se a separação cromatográfica por meio da coluna Shim-pack CLC ODS (C18, 250 x 4,6 mm) acoplada à pré-coluna Shim-pack GVP-ODS (C18, 10 x 4,6 mm) com temperatura do forno de 40 °C e fluxo de 1 mL/min.

As fases móveis utilizadas na separação eram constituídas por metanol (Fase A), isopropanol/n-hexano (5:4) (Fase B) e água (fase C). Aplicou-se um gradiente ternário de 40 min, o qual consistia em 20% de fase C e 80% de A em 0 min, 100% de A em 5 min, 75 % de C e 15 % de B em 15 min, 50% de A e 50% de B em 25 min, 100% de B em 27 min, mantido isocraticamente até 28 min, 100 % de B em 30 min mantido isocrático até 32 min, posterior retorno à condição inicial de 20% de C e 80% de A até 40 min . Injetou-se 5 µL da amostra no sistema.

A identificação dos compostos procedeu-se pela comparação dos tempos de retenção dos padrões, os quais foram injetados individualmente. Os padrões utilizados eram de alta pureza (ácido oléico, oleato de metila, 1-monooleína, 1,3 dioleína e trioleína). Avaliou-se o perfil geral dos constituintes das amostras por meio do tempo de retenção dos padrões, os quais representavam classe de ácidos graxos (AG), éster alquílico, monoglicerídeo (MG), diglicerídeo (DG) e triglicerídeo (TG), respectivamente, pelos padrões ácido oleico (9,7 min), oleato de metila (14,4 min), 1-monooleína (11,9 min), 1,3 dioleína (20,9 min) e trioleína (32,2 min).

Estimou-se a conversão da reação de esterificação pela soma das áreas dos picos referentes aos grupos de AGL presentes no óleo antes e depois da esterificação, de acordo com a equação 41.

$$\text{Convers\~{a}o de AG (\%)} = \frac{\sum A_{i,AG} - \sum A_{f,AG}}{\sum A_{i,AG}} \times 100 \quad (41)$$

Em que, $\sum A_{i,AG}$ e $\sum A_{f,AG}$ correspondem, respectivamente, a soma das \u00e1reas dos picos de \u00e1cidos graxos antes e depois da rea\u00e7\u00e3o de esterifica\u00e7\u00e3o.

A determina\u00e7\u00e3o da convers\u00e3o da rea\u00e7\u00e3o de transesterifica\u00e7\u00e3o conduzida pela soma das \u00e1reas dos picos referente ao grupo de glicer\u00eddeos (MG+DC+TG) presentes no \u00f3leo antes e depois da esterifica\u00e7\u00e3o, de acordo com a equa\u00e7\u00e3o 42.

Convers\u00e3o de Glicer\u00eddeos (%) =

$$\frac{(\sum A_{i,TG} - \sum A_{f,TG}) + (\sum A_{i,DG} - \sum A_{f,DG}) + (\sum A_{i,MG} - \sum A_{f,MG})}{(\sum A_{i,TG} + \sum A_{i,DG} + \sum A_{i,MG})} \times 100 \quad (42)$$

Em que, $\sum A_{i,TG}$, $\sum A_{i,DG}$, $\sum A_{i,MG}$, corresponde a soma das \u00e1reas dos picos de triglicer\u00eddeos, diglicer\u00eddeos e monoglicer\u00eddeos, respectivamente, antes da rea\u00e7\u00e3o de transesterifica\u00e7\u00e3o, e $\sum A_{f,TG}$, $\sum A_{f,DG}$, $\sum A_{f,MG}$ corresponde a soma das \u00e1reas dos picos de triglicer\u00eddeos, diglicer\u00eddeos e monoglicer\u00eddeos, respectivamente, depois da rea\u00e7\u00e3o de transesterifica\u00e7\u00e3o.

2.5. S\u00cdNTESE DE \u00c9STERES ET\u00cdLICOS

Explorou-se a produ\u00e7\u00e3o de \u00e9steres et\u00edlicos por meio do \u00f3leo de maca\u00fab\u00e1, etanol e resina de troca i\u00f4nica. O sistema, mostrado na Figura 32, foi conduzido em batelada via cat\u00e1lise heterog\u00eanea, por meio de c\u00e9lula de vidro encamisada de 110 cm³, conectada a um banho termost\u00e1tico para controlar diferentes temperaturas do fluido de aquecimento do reator ($\pm 0,5$ \u00b0 C). O reator foi acoplado a um condensador de refluxo e tamb\u00e9m foi utilizado um agitador magn\u00e9tico. Todos os experimentos foram realizados com 30 g de \u00f3leo de polpa de maca\u00fab\u00e1. O catalisador ativado era depositado juntamente com o etanol e \u00f3leo no reator em propor\u00e7\u00f5es experimentais pr\u00e9-estabelecidas. A mistura dos reagentes na c\u00e9lula era promovida por agita\u00e7\u00e3o magn\u00e9tica. O banho termost\u00e1tico era ligado antes que o ensaio se iniciasse para que a temperatura do banho fosse estabilizada.

O sistema foi mantido sob agitação controlada durante o tempo de reação e ao final do processo, a fase líquida era recolhida e destilada utilizando um evaporador rotativo durante 30 min a 85 ° C, para remover o excesso de etanol.

As amostras obtidas foram armazenadas em frascos âmbar de 50 mL, vedados com batoque, e acondicionados em geladeira para análise da conversão.

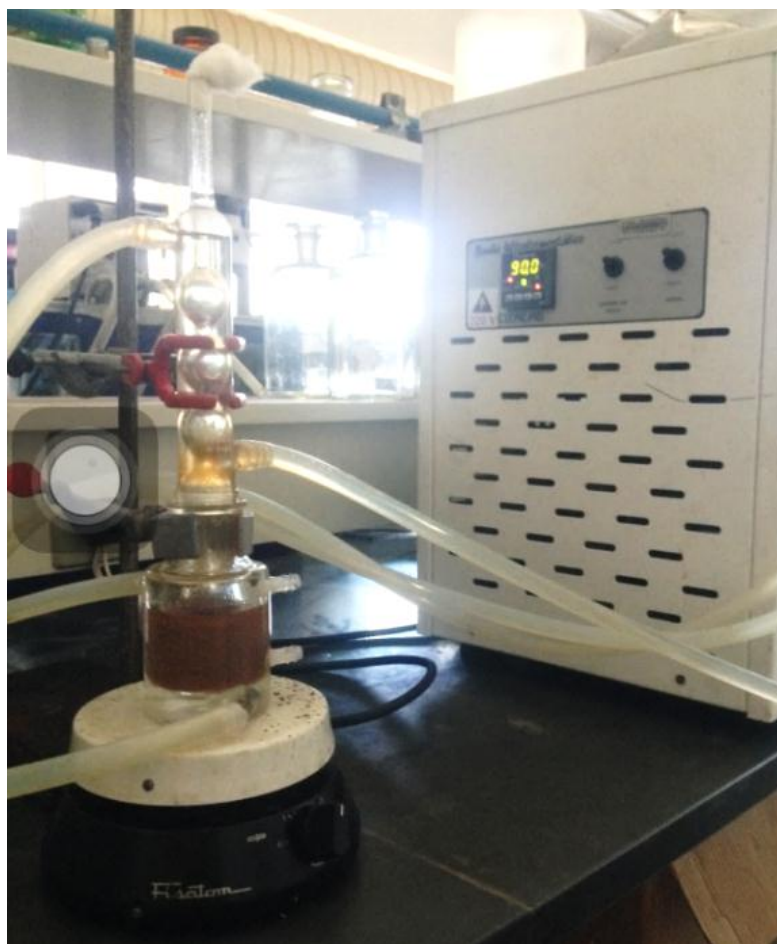


Figura 32: Reator em batelada de vidro encamisado sob refluxo para a produção de biodiesel.

2.6. ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETILICOS.

Explorou-se a produção de ésteres etílicos por meio do óleo de macaúba, etanol e resina de troca iônica. O sistema foi conduzido em batelada via catálise heterogênea, na qual se avaliaram diferentes tipos de resinas macroporosas de troca iônica (Amberlyst A26 OH, PuroliteA 500/2788 e Purolite CT275) com óleos de baixa e elevada acidez.

2.6.1. Ativação das resinas

Antes da utilização nos ensaios da síntese de ésteres etílicos, as resinas foram ativadas. O procedimento executado para a resina aniônica Purolite A500/2788 constituiu na substituição dos contra-íons Cl^- da resina pelos contra íons OH^- do NaOH, e na permutação das moléculas de água adsorvidas nas resinas por moléculas de etanol, conforme metodologia sugerida por REZENDE (2011). O autor recomenda a ativação da resina por meio de três etapas, as quais constituem lavagem da resina com solução aquosa de NaOH 10 %, lavagem com água deionizada, lavagem com etanol.

Iniciou-se a execução da metodologia proposta por meio da medição de 100g da resina e posterior lavagem com 1000 mL da solução aquosa de NaOH 10 % em massa sob agitação magnética branda durante 2 horas, e por fim, executou-se a filtração a vácuo em papel filtrante de 28 μm . Repetiu-se esse procedimento mais duas vezes. Na segunda etapa, lavou-se a resina, com sítios substituídos, por meio de água deionizada (o dobro do volume de resina) sob agitação magnética branda por trinta minutos, e, posterior, filtração a vácuo com papel filtrante de 28 μm . Executou-se esse procedimento mais duas vezes, substituindo-se a água utilizada. Na terceira etapa, lavou-se a resina obtida anteriormente com etanol absoluto (o dobro do volume de resina), sob agitação magnética branda por trinta minutos, e filtrou-se a vácuo em papel filtrante de 28 μm . Realizou-se esse procedimento mais duas vezes, substituindo-se o etanol utilizado, e deixou-se a resina embebida em etanol por 24 h e, após esse tempo, o etanol foi renovado. Por fim, armazenou-se a resina embebida em etanol em um frasco plástico para evitar a rehidratação pela presença de umidade no ambiente.

Ativou-se as resinas Amberlyst A26 OH e Purolite CT275, apenas pela substituição das moléculas de água adsorvidas nas resinas por moléculas de etanol, já que estas contêm grupos funcionais prontos para serem utilizados (OH^- e SO_3^- , respectivamente). A metodologia de ativação dessas resinas também seguiu a recomendada por REZENDE (2011). A quantidade de etanol empregada foi o dobro do volume da resina. A lavagem sucedeu sob agitação magnética branda por 60 minutos, seguida de filtração a vácuo em papel filtrante de 28 μm . Realizou-se esse procedimento mais duas vezes, substituindo-se o etanol utilizado, posteriormente, deixou-se a resina embebida em etanol por 24 h. Renovou-se o etanol, e por fim, as resinas foram armazenadas embebidas em etanol em um frasco plástico para serem utilizadas nos ensaios.

2.6.2. Determinação do teor de umidade e do teor de álcool aderido à resina.

O teor de umidade original da resina (antes do acondicionamento) e do teor de álcool aderido à resina (após o acondicionamento) foi determinado de acordo com o método sugerido pelo manual de laboratório da ROHM e HAAS COMPANY (1993), descrito a seguir. Mediu-se cerca de 3 a 5 gramas de resina em placas de petri previamente taradas e, em seguida, levou-as para estufa a 110 °C durante 8 horas. Realizou-se o procedimento em triplicata. Após este tempo, as amostras resfriadas em um dessecador, e posteriormente, pesadas. O teor de álcool na resina pôde ser determinado por diferença, de acordo com a equação 43.

$$\text{Teor De umidade} = \frac{(m_{\text{Resina úmida}} - m_{\text{Resina seca}})}{m_{\text{Resina úmida}}} \quad (43)$$

O valor do teor de umidade foi utilizado no balanço de massa para determinação da massa de resina seca utilizada nos ensaios. Os teores de umidade, estimados após o acondicionamento e ativação das resinas, situaram-se em torno de $68,9 \pm 0,8$ % em massa de umidade em base úmida.

2.6.3. Teste de eficiência das resinas

Testou-se 3 tipos de resinas diferentes (Amberlyst A26 OH, PuroliteA 500/2788 e Purolite CT275) em proporções mássicas de resina (base seca) e óleo de 10, 20 e 30% sob 8 horas de tempo de reação. Os ensaios foram realizados um por vez e conduzidos conforme item 2.5. Primeiramente, avaliou-se as resinas aniônicas (Amberlyst A26 OH, Purolite A 500/2788), por meio do processo de transesterificação empregando o óleo de macaúba de baixa acidez a 58°C (pois a temperatura máxima de operação dessas resinas é 60°C), agitação de 750 rpm e a uma razão molar etanol:óleo de 15:1 (condições escolhidas por revisão da literatura, já mostradas na Tabela 7).

Entretanto, analisou-se o comportamento da resina catiônica Purolite CT275 com o uso do óleo de alta acidez, pois esse catalisador poderia ser conduzido pela esterificação do AGL presentes no óleo. Todas as condições testadas para essa resina foram similares às resinas aniônicas, contudo, avaliou-se a temperatura de operação a 80 °C, visto que a resina Purolite CT275 suporta uma temperatura de operação mais alta, 130°C.

Selecionou-se a resina que apresentou maior conversão para prosseguir na etapa de otimização do processo.

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE POLPA DE MACAÚBA

3.1.1. Óleo de alta acidez

A composição química dos principais ácidos graxos no óleo de macaúba de alta acidez é mostrada na Tabela 9. Os ácidos graxos majoritários deste óleo são oleico (64,3%) e ácido palmítico (20,0%) como pode ser observada por meio do Cromatograma obtido na análise GC-FID (Figura 33), ou seja, o óleo de alta acidez apresentou um perfil de ácido graxo do tipo oleico/palmítico. Adicionalmente, está presente neste óleo um teor de água de 0,5 % em massa e um elevado índice de acidez de 160,0 mg KOH/g de óleo, o qual corresponde a ~ 81% em massa do teor em AGL expresso como ácido oleico.

A composição do perfil de ácidos graxos é semelhante à apresentada por SOUSA *et al.* (2016), NAVARRO-DÍAZ *et al.* (2014) e RIBEIRO *et al.* (2017). No entanto, o óleo de macaúba de alta acidez utilizado neste trabalho apresentou maior teor de ácidos graxos livres (cerca de 80% em massa) quando comparado aos trabalhos reportados anteriormente. KARNJANAKOM *et al.* (2016) estudaram a esterificação de óleos com 14,5% em massa de AGL usando resinas SO₃H-MCM-41. Enquanto SOUSA *et al.* (2016) investigaram a esterificação do óleo de macaúba bruto com 23,2% em massa de AGL e RIBEIRO *et al.* (2017) com 62,4% em massa de AGL. A proposta de trabalhar com um óleo de polpa de macaúba de alto teor de acidez ratifica a baixa qualidade do mesmo como óleo comestível e corrobora seu potencial para ser utilizado como matéria-prima barata, e promissora na produção de combustíveis a menor custo.

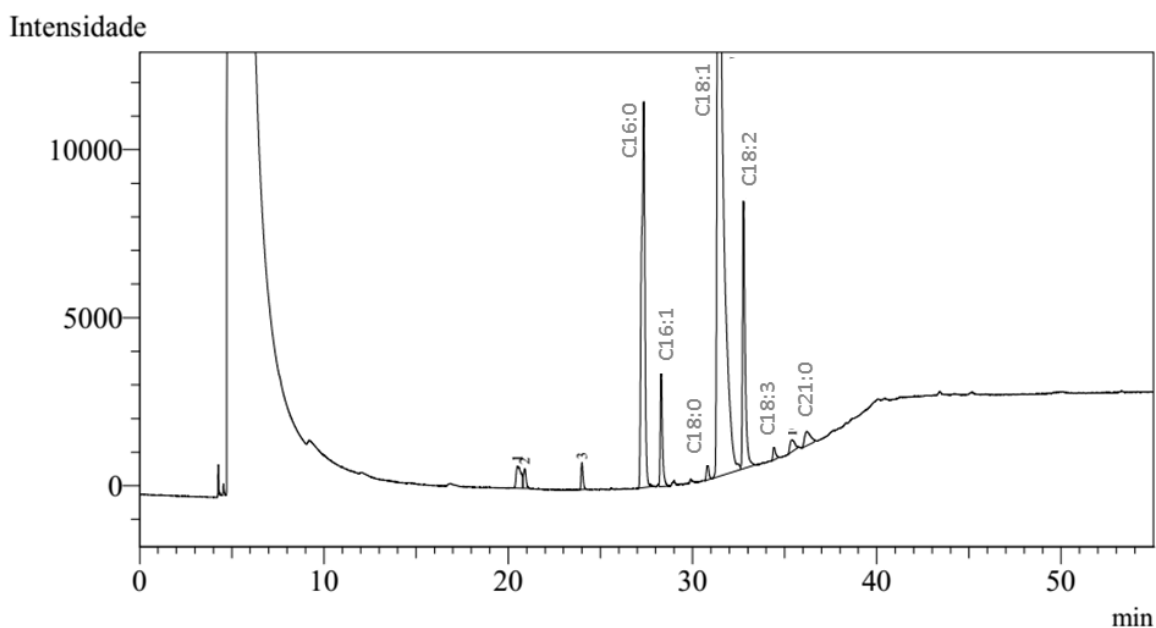


Figura 33: Cromatograma obtido na análise do perfil de ácidos graxos do óleo de macaúba com alta acidez por GC-FID.

Tabela 9: Propriedades físico-químicas e composição do óleo da polpa de macaúba com alta acidez.

Propriedades	Metodologia	Valor
Teor de umidade	Método ASTM D4176 (ASTM, 2014)	4,9 mg/g (0,5% em massa)
Índice de Acidez	Método Cd 3-63 (AOCS, 2009)	160,4 mg KOH/g de óleo
Teor de ácido graxo livre, Expresso em ácido oleico	Método Ce 1-62 (AOCS, 2005)	80,6 % em massa
Massa molar média	Calculado pelos dados do CG	867,37 g/mol
Ácido graxo	CN ^a :DB ^b	Composição (% em massa)
Palmítico	C16:0	20,0
Palmitoléico	C16:1	3,5
Esteárico	C18:0	0,6
Oleico	C18:1	64,3
Linoleico	C18:2	10,2
Linolênico	C18:3	0,5
Heneicosanóico	C21:0	0,9

^a Número de Carbonos (*Carbon number*)^b Ligação dupla (*Double bond*).

3.1.2. Óleo de baixa acidez

A caracterização do óleo da polpa de macaúba de baixa acidez é expressa na Tabela 10. Como esperado, este óleo apresenta baixa umidade (0, 2 % em massa) e é pouco ácido. O índice de acidez obtido foi de 4,9 mg KOH/g de óleo, o que corresponde a 2,5 % em massa do teor em AGL expresso como ácido oleico, o qual indica uma melhor qualidade para produzir biodiesel via transesterificação. O perfil graxo do óleo é representado pelo cromatograma obtido na análise GC-FID (Figura 34), percebe-se que mais da metade da constituição de ácidos graxos no óleo corresponde ao ácido oleico (C18:1) e ácido palmítico (C16:0), com representatividade de 66,1% e 17,4%, respectivamente. Dessa forma, constata-se que o óleo de baixa acidez apresentou um perfil de ácido graxo do tipo oleico/palmítico.

A composição do perfil de ácidos graxos é compatível com as obtidas pelos trabalhos reportados por SILVA *et al.* (2016), BRESSANI *et al.* (2015) e PRADO *et al.* (2016), que propõem o uso do óleo de macaúba de baixa acidez na execução dos seus trabalhos.

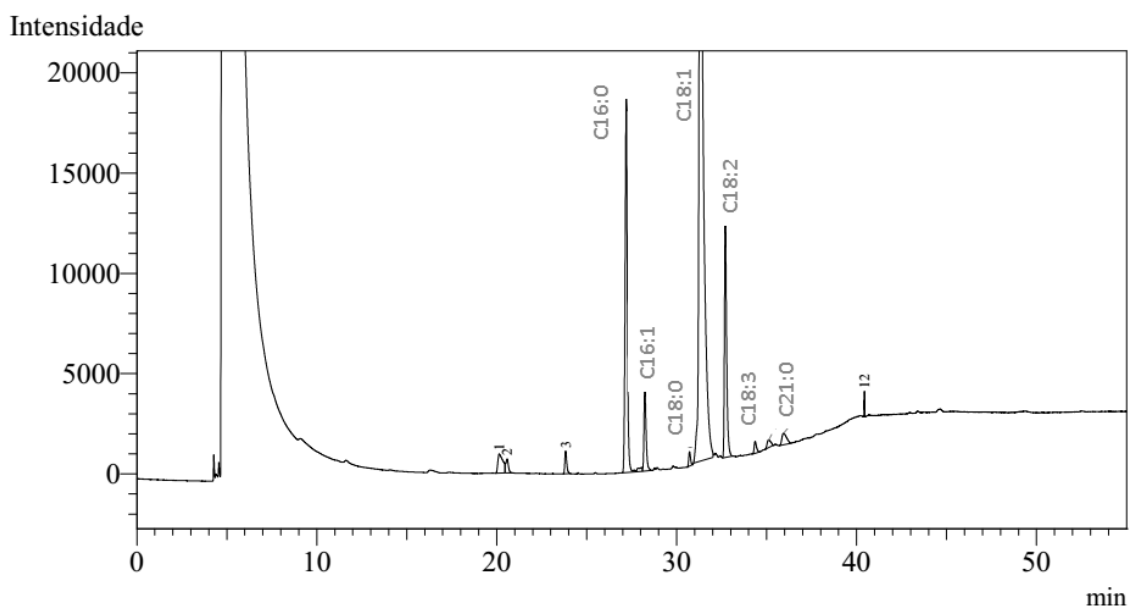


Figura 34: Cromatograma obtido na análise do perfil de ácidos graxos do óleo de macaúba com baixa acidez por GC-FID.

Tabela 10: Propriedades físico-químicas e composição do óleo da polpa de macaúba de baixa acidez.

Propriedades	Metodologia	Valor
Teor de umidade	Método ASTM D4176 (ASTM, 2014)	2,4 mg/g (0,2 % em massa)
Índice de Acidez	Método Cd 3-63 (AOCS, 2009)	4,9 mg KOH/g de óleo
Teor de ácido graxo livre, Expresso em ácido oleico	Método Ce 1-62 (AOCS, 2005)	2,5 % em massa
Massa molar média	Calculado pelos dados do CG	869,19
Ácido graxo	CN ^a :DB ^b	Composição (% em massa)
Palmítico	C16:0	17,4
Palmitóleico	C16:1	3,7
Esteárico	C18:0	0,6
Oleico	C18:1	66,1
Linoleico	C18:2	10,7
Linolênico	C18:3	0,6
Heneicosanóico	C21:0	0,9

^a Número de Carbonos (*Carbon number*)^b Ligação dupla (Double bond).

Dessa forma, a caracterização da matéria-prima forneceu dados para constatar que ambos os óleos de macaúba de alta e baixa acidez podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel, visto que ambos apresentaram um perfil de ácido graxo do tipo oleico/palmítico. Isso corrobora para a estabilidade oxidativa do biodiesel, devido esses ácidos apresentarem apenas uma insaturação, no caso do ácido oleico (C18:1) e nenhuma para o ácido palmítico (C16:0) em sua estrutura química, o que favorece a estabilidade oxidativa frente a presença de oxigênio. No entanto, o teor de acidez distintos dos óleos direcionam esses a rotas de sínteses de biodiesel diferentes.

3.2. DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO PARA ESTIMAR A CONVERSÃO POR HPLC

O método desenvolvido apresentou boa separação e resolução dos picos tornando a determinação dos componentes do processo de produção de biodiesel possível, como pode ser verificado na Figura 35, a qual mostra o cromatograma obtido na análise da solução padrão. A ordem de eluição foi ácido oleico (9,7 min), 1-monooleína (11,9 min),

oleato de metila (14,4 min), 1,3 dioleína (20,9 min) e a trioleína (32,2 min).

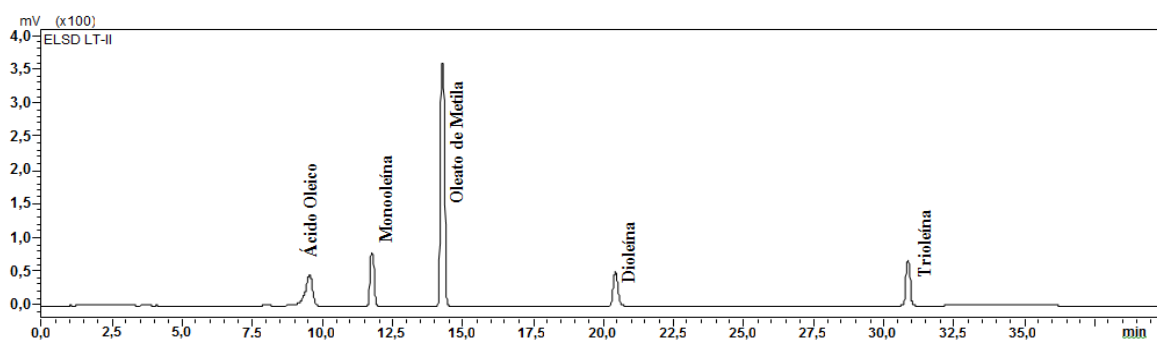


Figura 35: Cromatograma da solução padrão contendo ácido oleico (500 mg.L^{-1}), oleato de metila (1000 mg.L^{-1}), 1-monooleína (200 mg.L^{-1}), 1,3 dioleína (200 mg.L^{-1}), trioleína (200 mg.L^{-1}).

As Figuras 36 e 37 mostram os cromatogramas obtidos por cromatografia líquida dos óleos de macaúba de alta e baixa acidez, respectivamente, com a identificação dos picos observados em cada região. Os cromatogramas mostram que os triglicerídeos apresentam sinais em tempos de retenção superiores a 30 minutos e os diglicerídeos, entre 20 e 25 minutos. Os monoglicerídeos apresentam sinais entre 12 e 13 minutos e dos ácidos graxos livres entre 8 a 12 minutos.

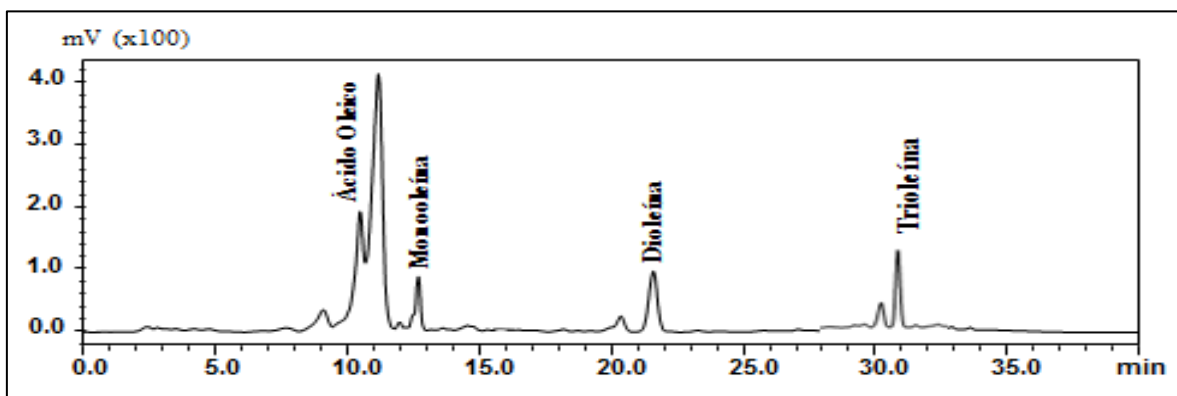


Figura 36: Cromatograma obtido na análise do óleo da polpa de macaúba de alta acidez por HPLC.

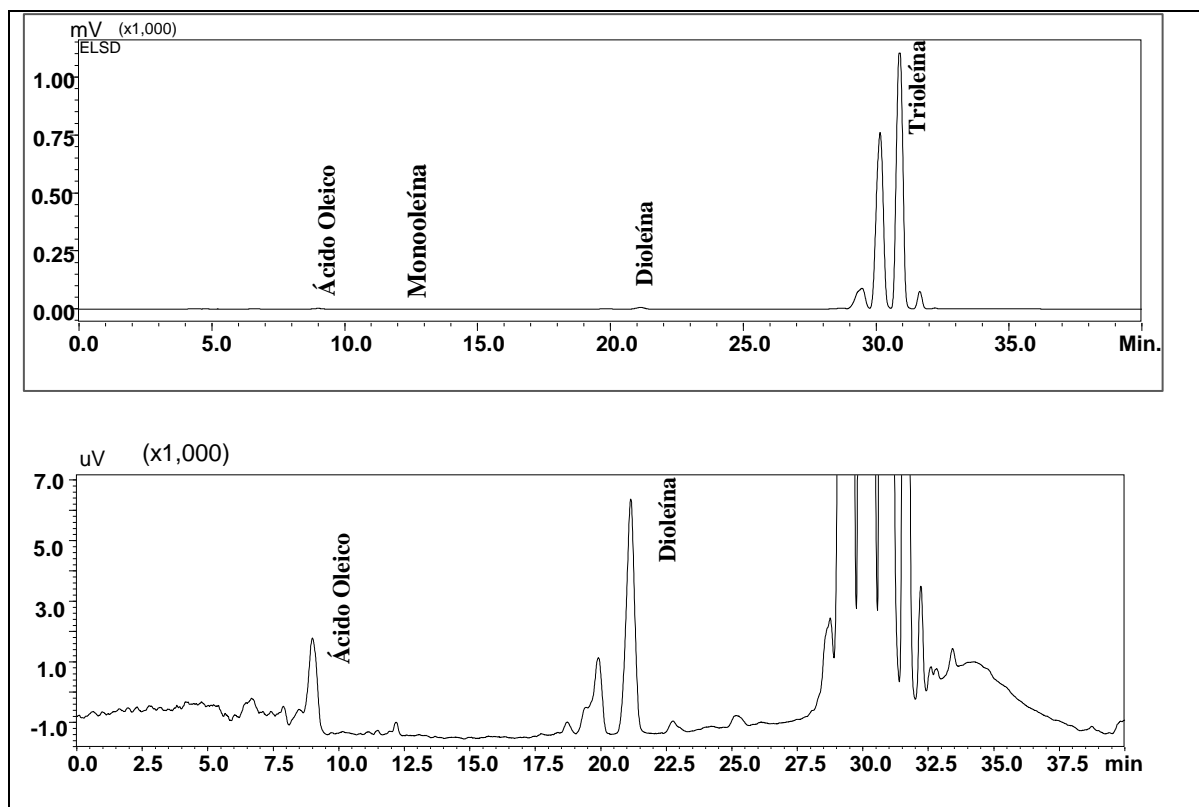


Figura 37: Cromatograma obtido na análise do óleo da polpa de macaúba de baixa acidez por HPLC e Ampliação do cromatograma, 1000 vezes.

A análise por HPLC, nas condições empregadas, mostrou-se interessante para avaliação do perfil geral das matérias-primas e especialmente conveniente para estimativa de conversão pós-transesterificação e esterificação, revelando-se uma ferramenta rápida e fácil para determinar os produtos.

3.3. SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS

Após as oito horas de reação, o meio reacional foi filtrado para remoção da resina. Contudo, houve um problema durante a reação no reator de mistura, a resina apresentava-se em estado de cominuição, conforme pode ser verificada na Figura 38 b. Atribuiu-se tal fato aos impactos causados principalmente pela agitação. Dessa forma, a agitação foi ajustada e percebeu-se que a alteração da barra magnética de 40×1 mm para $30 \times 0,6$ mm solucionava o problema. Na Figura 38 a, observa-se que a resina manteve-se intacta com a utilização da barra magnética de $30,0 \times 0,6$ mm. Verificou-se também, que embora tivesse reduzido o tamanho do aparato, esse conseguiu manter todo o volume do sistema em movimento, assegurando a transferência de massa dos reagentes e produtos.

Assim, todos os ensaios que envolveram a síntese de ésteres foram executados por meio utilização de barra magnética de 30×0,6 mm.

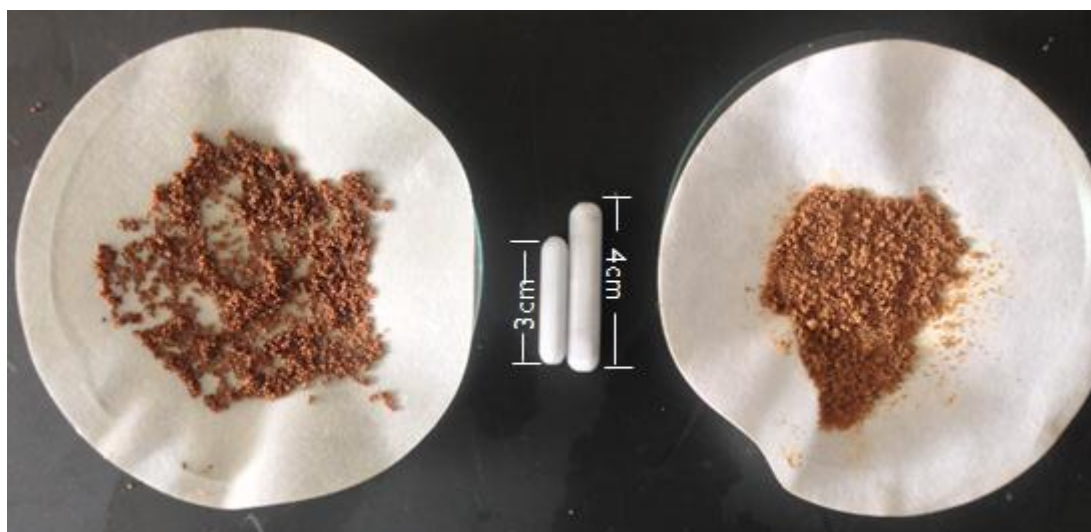


Figura 38: a) Resina intacta, sob agitação de barra magnética de 30×0,6 mm.

b) Resina cominuída agitação de barra magnética de 40 × 1 mm.

3.4. ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS

A resina Amberlyst A26 OH é um polímero macrorreticular aniônico à base de copolímero de estireno e divinilbenzeno reticulado contendo grupos de amônio quaternário, os quais conferem resistência superior ao choque mecânico e torna seu uso uma boa escolha para uso em meios aquosos e não aquosos. Entretanto, o sistema contendo a resina aniônica Amberlyst A26 OH apresentou duas fases em todas as proporções mássicas testadas, e nenhuma delas continham ésteres etílicos (pico em 15 min), conforme pode ser observado nos cromatogramas obtido da análise HPLC-ELSD (Figura 39a e Figura 39b), o que implica a ineficiência da mesma.

a)

Resina

Amberlyst A26 OH



b)

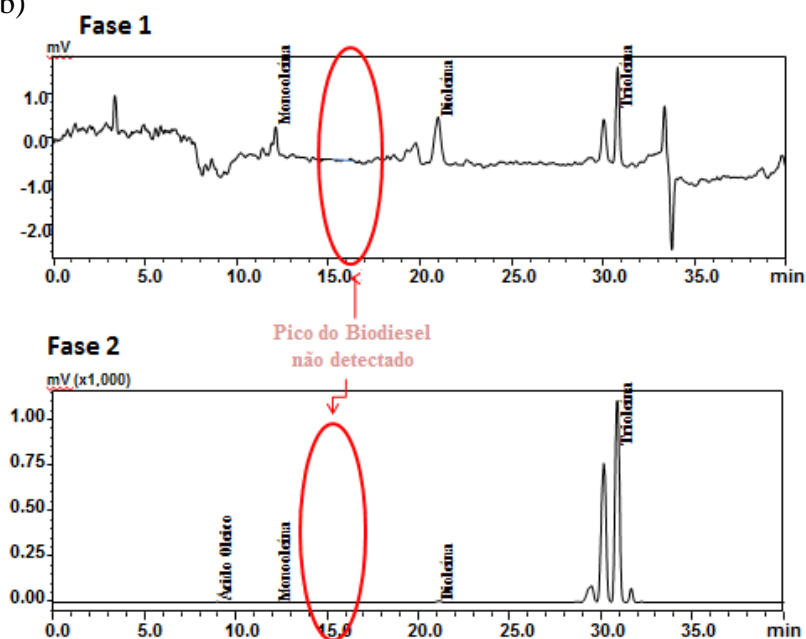


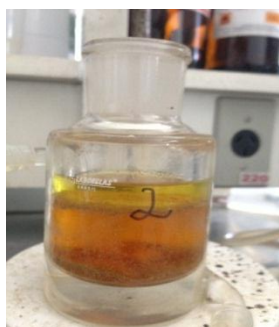
Figura 39: a) Produto formado após 8 horas de reação sob as condições: 30 g de óleo de macaúba de baixa acidez, 30% m/m de resina Amberlyst A26 OH, 58°C, agitação de 750 rpm, razão molar etanol:óleo de 15:1. b) Cromatogramas obtidos pela análise das duas fases do produto.

Outra resina aniônica testada foi a resina Purolite A500/2788, a qual é composta por um polímero macroporoso com uma estrutura em polivinilbenzo-trimetilamônia. Verificou-se que o sistema contendo essa resina, assim como a Amberlyst A26 OH, também apresentou duas fases em todas as proporções mássicas testadas, e nenhuma delas continham ésteres etílicos (pico em 15 min), conforme pode ser observado nos cromatogramas obtido da análise HPLC-ELSD (Figura 40a e Figura 40b), o que constata a improdutividade da mesma.

a)

Resina

Purolite A 500/2788



b)

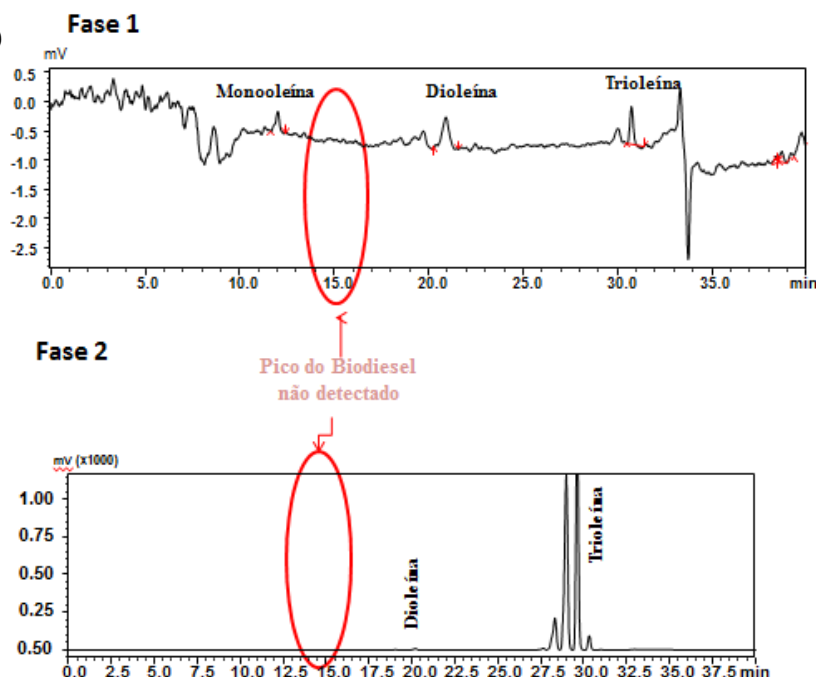


Figura 40: a) Produto formado após 8 horas de reação sob as condições: 30 g de óleo de macaúba de baixa acidez, 30% m/m de resina Purolite A500/2788, 58°C, agitação de 750 rpm, razão molar etanol:óleo de 15:1. b) Cromatogramas obtidos pela análise das duas fases do produto.

Várias hipóteses foram propostas para a não ocorrência da reação desejada para as resinas Amberlyst A26 OH e Purolite A500/2788, entre elas, a temperatura de 58°C não ter sido suficiente para atingir a energia de ativação necessária para que a reação ocorresse, visto que a maioria dos trabalhos reportados na literatura utilizaram temperatura de operação entre 75 a 130°C na síntese de ésteres etílicos por resinas de troca iônica (COLONELLI e SILVA, 2014; FU *et al.*, 2015; JAYA *et al.*, 2015; MA *et al.*, 2015; SMART *et al.*, 2015 e ZHANG *et al.*, 2012). A formação de uma mistura de reação de duas fases causada pela imiscibilidade do etanol e do óleo de baixa acidez também poderia ter interferido, visto que poderia haver uma limitação da transferência de massa de TG da fase oleosa para a interface etanol/óleo tão grande que dificultou a ocorrência da reação. Outra hipótese seria a limitação da difusão interna, visto que estas resinas apresentam volume de poro pequeno o que pode ter dificultado o acesso dos triglicerídeos, moléculas grandes, aos sítios ativos da resina.

Embora não tivesse encontrado êxito para as duas primeiras resinas testadas, testou-se o terceiro tipo de resina a Purolite CT275, a qual também é constituída por um polímero macrorreticular a base de copolímero de estireno e divinilbenzeno reticulado,

entretanto seus sítios ativos são constituídos por grupos sulfônicos, o que confere essa ser uma resina catiônica. Tal resina revelou um resultado positivo para todas as proporções mássicas testadas, todos os ensaios produziram ésteres etílicos (pico em 15 min), conforme pode ser observado nos cromatogramas obtido da análise HPLC-ELSD (Figura 41). Realizando os cálculos de conversões, proposto na Equação 41, verificou-se que esse sistema conseguiu obter conversões de 35,7, 44,4 e 53,7%, nas proporções mássicas de catalisador de 10, 20 e 30 %, respectivamente. O que implica sua possível exploração do processo de síntese de ésteres.

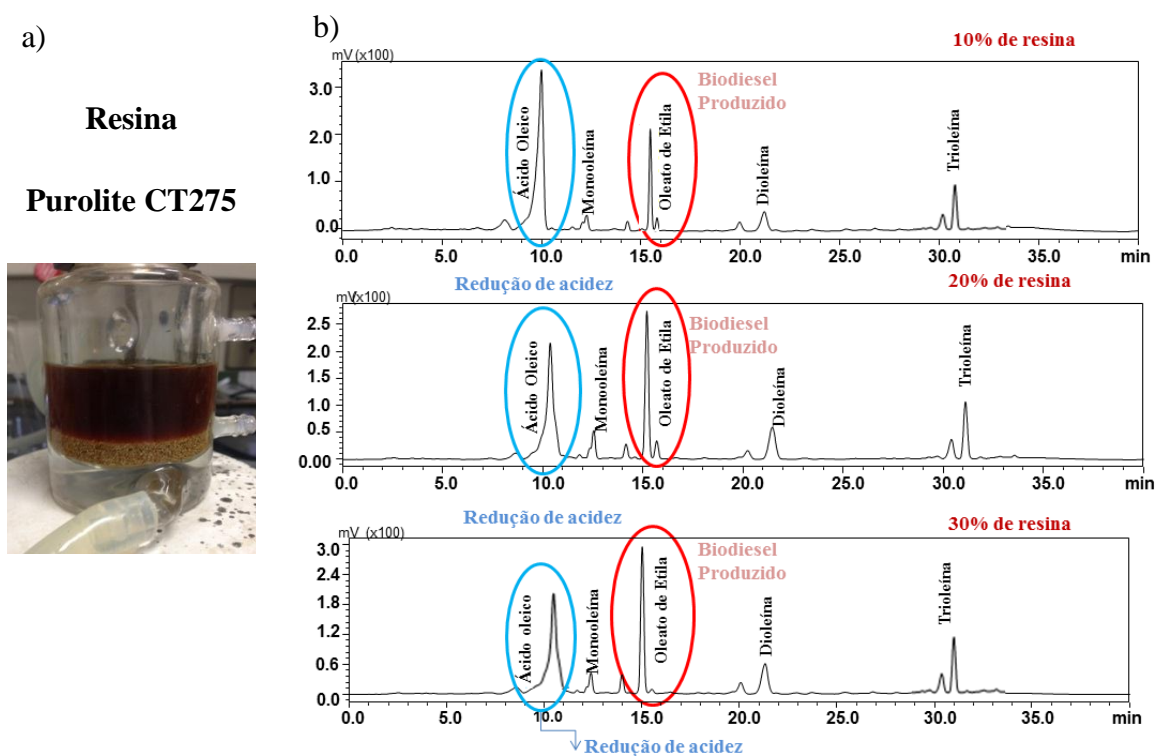


Figura 41: a) Produto formado após 8 horas de reação com 30 % m/m de resina Purolite CT275 utilizando óleo ácido da polpa de macaúba; b) Cromatogramas dos produtos formados após 8 horas de reação sob as proporções mássicas de 10, 20 e 30 % de resina Purolite CT275C.

A efetividade da resina Purolite CT 275 pode ter sido favorecida devido às características do sistema. Primeiramente, pela temperatura de operação ter sido 80°C, a qual alcançou a energia de ativação para que a reação ocorresse e corroborou com a miscibilidade dos reagentes. Outra característica é o alto teor de AGL, o qual contribuiu para a diminuição da viscosidade do óleo e o aumento da solubilidade em etanol. Observou-se que esse sistema apresentou apenas uma fase, o que implica na existência de

uma boa miscibilidade entre os reagentes. Isso, provavelmente facilitou a transferência de massa dos AGL da fase oleosa para a interface etanol/óleo e ao acesso deles aos sítios ativos.

Outra hipótese seria o favorecimento da difusão interna, visto que a resina Purolite CT275 apresenta maior diâmetro de poro (60 a 75 nm), o que corrobora para um acesso mais fácil dos reagentes aos sítios ativos. Além do mais, a terceira resina testada abrange a reação dos AGL, que são moléculas menores que as dos TG envolvidos na reação das outras resinas testadas. Também, tem-se a contribuição da capacidade de troca da resina ser mais ser maior (5,2 meq/g) quando comparada às resinas Amberlyst A26 OH (0,8 meq/g), e Purolite A500/2788 (1,15 meq/g), o que implica maiores números de íons disponíveis para troca, o que favorece a eficiência da reação.

Dessa forma, o estudo da avaliação da eficiência das resinas de troca iônica conseguiu selecionar a Purolite CT275 para se explorar um método alternativo de produção de biodiesel. Esse resultado foi interessante, visto que essa resina favorece o uso de óleos de qualidade mais baixa (com maior acidez), o que é benéfico para o custo do processo industrial de produção de biodiesel.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DA INFLUÊNCIA E OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS EMPREGANDO A RESINA CATIONICA (PUROLITE CT275).

1. INTRODUÇÃO

A influência e otimização multivariada do sistema podem ser avaliadas por meio de planejamentos experimentais e superfícies de respostas, os quais auxiliam na seleção de experimentos de forma eficiente, possibilita estudar os efeitos de variáveis no sistema e otimizar os parâmetros de processo de produção de biodiesel via catálise heterogênea. Essa abordagem estatística permite um estudo com maiores informações do sistema por meio de menores números de ensaios estatisticamente significativos (FERREIRA *et al.*, 1999; MA *et al.*, 2015).

O planejamento experimental fatorial proporciona informações importantes sobre as interações, isto é, como o efeito de uma variável influencia a outra, o que não é conseguido através de abordagens mais tradicionais. A construção de pontos centrais replicados permite o teste de curvatura na região experimental e possibilita realizar a validação do modelo estatístico (DE SOUSA *et al.*, 2008). Planejamentos fatoriais podem ser reduzidos a frações e permite essencialmente a obtenção de informações dos efeitos mais importantes e retira, na maioria das vezes, as mesmas conclusões caso fosse realizado um fatorial completo com menos ensaios experimentais. Os planejamentos que apresentam estas características são conhecidos como planejamentos fatoriais fracionários (DE SOUSA *et al.*, 2008; TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

O planejamento composto central é o mais popular dentre os planejamentos de experimentos de segunda ordem. Basicamente, os experimentos propostos por esse planejamento são constituídos de pontos fatoriais (-1, +1), ponto central (0), que será executado com réplicas e dará uma estimativa interna do erro puro; pontos axiais ($-\alpha$, $+\alpha$) que irão determinar os termos quadráticos. Esses dois últimos tipos de pontos foram

acrescentados ao planejamento fatorial para permitir a estimativa do modelo de superfície de resposta de segunda ordem (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

A etapa de determinação da influência e otimização das variáveis foi realizada com a resina que obteve a melhor eficiência como catalisador para a conversão em ésteres etílicos (Purolite CT275) descrita no Capítulo 2. Utilizou-se 30g do óleo de macaúba de maior acidez, devido a sua maior possibilidade de aplicação industrial e por ter um maior conteúdo de AGL disponíveis para a reação de esterificação. O sistema avaliado foi o mesmo descrito no Capítulo 2 e esquematizado na Figura 42. O critério de seleção das variáveis e níveis adotados baseou-se na revisão de literatura (COLONELLI e SILVA, 2014; FU *et al.*, 2015; JIANG *et al.*, 2013; MA *et al.*, 2015) dos possíveis parâmetros operacionais que influenciariam a conversão de AGL. Fundamentado na revisão, realizou-se a investigação sobre o sistema (Figura 42) por meio da avaliação dos efeitos dos quatro parâmetros de processo: temperatura do fluido de aquecimento do reator, carga de catalisador, razão molar de etanol:óleo e velocidade de agitação.

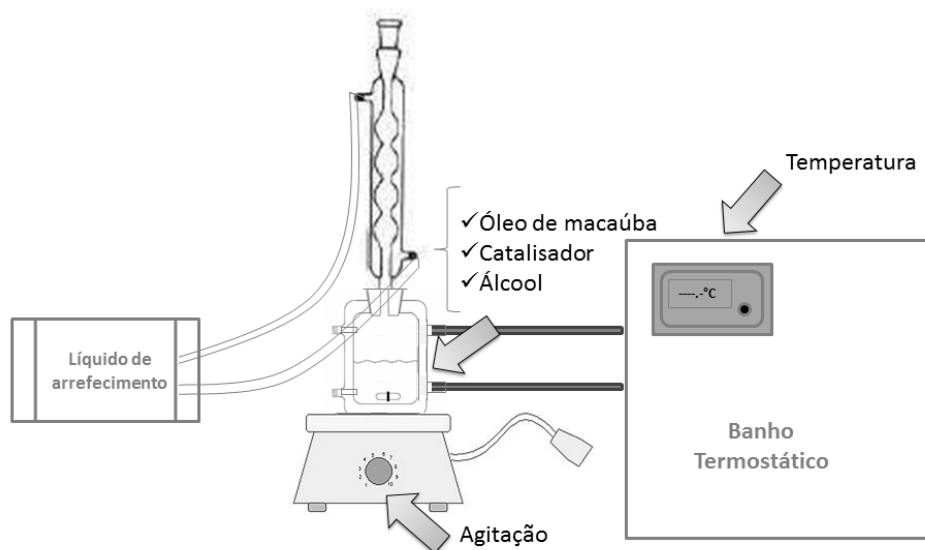


Figura 42: Configuração experimental para o processo de esterificação do óleo de polpa de macaúba usando a resina Purolite CT275 como catalisador sólido.

A análise da quantidade de etanol utilizada na reação de esterificação é muito importante uma vez que afeta o custo de produção em larga escala. O uso em excesso de etanol favorece a reação de formação de biodiesel, além disso, controla a formação de fases da reação, uma vez que pode ser uma ou duas fases líquidas, refletindo desta maneira no contato efetivo dos reagentes e, portanto, na cinética e rendimento da reação (VERMA *et al.*, 2016). A velocidade de agitação ajuda a superar a limitação de transferência de

massa entre reagentes líquidos e o catalisador sólido, aumentando a conversão de esterificação (GONZÁLEZ-BRAMBILA *et al.*, 2014).

O aumento da temperatura também favorece a transferência de massa por diminuir a viscosidade do sistema, entretanto, uma menor temperatura diminui os custos de energia do processo. Já o catalisador ajuda a diminuir a energia de ativação da reação, o que contribui para acelerar a taxa de reação de esterificação e, assim, aumentar a eficiência do processo uma vez que minimiza o tempo de conversão e os custos do mesmo. No entanto, se por um lado o uso de catalisador em maior quantidade favorece a reação devido ao aumento de sítios ativos disponíveis para reagir com os AGL (MA, *et al.*, 2015), por outro lado, diminuir a quantidade de catalisador no processo auxilia na redução dos custos.

O estudo da influência e otimização multivariada do sistema foi conduzido, inicialmente, com um experimento de triagem com o interesse em se determinar as variáveis experimentais significativas e como elas influenciariam o sistema. Posteriormente, as variáveis mais significativas foram selecionadas e otimizadas por meio de uma metodologia de análise de superfícies de respostas.

A função resposta utilizada nos planejamentos consistiu na conversão de AGL em ésteres etílicos, a qual foi calculada por meio dos resultados da análise HPLC-ELSD, descrita no capítulo 2, do sistema reacional inicial e final.

2. METODOLOGIA

2.1. ETAPA DE TRIAGEM

Investigaram-se os possíveis parâmetros e suas respectivas interações que poderiam afetar significativamente a esterificação dos AGL presentes no óleo de polpa de macaúba usando a resina de troca catiônica macroporosa fortemente ácida, Purolite CT275, como catalisador sólido. Avaliou-se quatro variáveis independentes de operação: temperatura (70 a 90° C), quantidade do catalisador (10 a 30 %em massa), proporção molar de etanol:óleo (6:1 a 20:1) e velocidade de agitação (500 a 1000 rpm), após 5 horas de reação por meio do planejamento fatorial fracionário 2_{iv}^{4-1} , conforme os ensaios apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Matriz dos ensaios realizados para execução do planejamento experimental fatorial fracionário 2_{IV}^{4-1} com ponto central. Valores codificados e decodificados (entre parênteses).

Ensaio	T(°C)	Catalisador (%m/m)	Razão Molar (E: O)	Agitação (Rpm)
1	-1 (70)	-1 (10)	-1 (6:1)	-1 (500)
2	+1 (90)	-1 (10)	-1 (6:1)	+1 (1000)
3	-1 (70)	+1 (30)	-1 (6:1)	+1 (1000)
4	+1 (90)	+1 (30)	-1 (6:1)	-1 (500)
5	-1 (70)	-1 (10)	+1 (20:1)	+1 (1000)
6	+1 (90)	-1 (10)	+1 (20:1)	-1 (500)
7	-1 (70)	+1 (30)	+1 (20:1)	-1 (500)
8	+1 (90)	+1 (30)	+1 (20:1)	+1 (1000)
9-12	0 (80)	0 (20)	0 (13:1)	0 (750)

2.2. METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Executou-se o planejamento CCD, redefinindo-se, inicialmente, a faixa de trabalho dos parâmetros que foram mais significativos na conversão dos AGL. Nessa etapa, investigaram-se, após 5 horas de reação, apenas os parâmetros carga de catalisador e razão molar de etanol:óleo, avaliando as faixas 20 a 40% em massa e 3:1 a 9: 1, respectivamente. A temperatura do fluido de aquecimento do reator e a velocidade de agitação foram mantidas constantes a 90 °C e 1000 rpm, respectivamente. Estudaram-se os parâmetros em cinco níveis: dois referentes aos pontos do planejamento fatorial (+1 e -1), outros dois referentes aos pontos axiais (-1,4 e +1,4) e um no ponto central (0) com cinco repetições para determinar o erro experimental (erro puro), a reprodutibilidade e estimar a variância experimental dos dados. Os ensaios referentes aos experimentos do planejamento CCD encontram-se na Tabela 12, sendo esses executados em ordem aleatória para minimizar erros de tendências sistemáticas nos parâmetros investigados.

Tabela 12: Matriz dos ensaios realizados para execução do planejamento CCD exibindo os valores codificados e decodificados (entre parênteses) .

Pontos	Ensaio	Carga do catalisador	Razão molar Etanol:óleo
Planejamento fatorial	1	-1 (22,9)	-1 (3,9:1)
	2	+1 (37,1)	-1 (3,9:1)
	3	-1 (22,9)	+1 (8,1:1)
	4	+1 (37,1)	+1 (8,1:1)
Axial	5	-1,4 (20,0)	0 (6,0:1)
	6	+1,4 (40,0)	0 (6,0:1)
	7	0 (30,0)	-1,4 (3,0:1)
	8	0 (30,0)	+1,4 (9,0:1)
Central	9-13	0 (30,0)	0 (6,0:1)

2.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise de variância (anova) foi utilizada para verificar e validar os dados experimentais do planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{4-1} na triagem e do CCD na superfície de resposta ao nível de 0,05 de significância. Utilizou-se um pacote computacional comercial para tal análise. O parâmetro p-valor foi estimado para definir a significância de cada parâmetro. Os dados experimentais do CCD foram analisados pelo RSM. Um modelo empírico foi proposto para estimar a região ótima das condições operacionais. Testou-se o ajuste do modelo por meio do teste FISHER F na forma de valor-F.

3. RESULTADOS

3.1. ETAPA DE TRIAGEM AVALIADA PELA ANOVA

A Tabela 13 expõe as conversões de AGL obtidas em cada ensaio previsto pelo Planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{4-1} , as quais variaram de 13,0 a 73,5%.

Tabela 13: Respostas dos ensaios obtidos na etapa de triagem, sendo os valores dos parâmetros operacionais codificados e decodificados (entre parênteses).

Ensaio	T(°C)		Catalisador (% em massa)		Razão Molar (E: O)		Agitação (Rpm)		Conversão (%)
1	-1	(70)	-1	(10)	-1	(1:6)	-1	(500)	29,85
2	+1	(90)	-1	(10)	-1	(1:6)	+1	(1000)	71,38
3	-1	(70)	+1	(30)	-1	(1:6)	+1	(1000)	73,47
4	+1	(90)	+1	(30)	-1	(1:6)	-1	(500)	56,47
5	-1	(70)	-1	(10)	+1	(1:20)	+1	(1000)	12,94
6	+1	(90)	-1	(10)	+1	(1:20)	-1	(500)	19,58
7	-1	(70)	+1	(30)	+1	(1:20)	-1	(500)	25,11
8	+1	(90)	+1	(30)	+1	(1:20)	+1	(1000)	44,26
9	0	(80)	0	(20)	0	(1:13)	0	(750)	37,00
10	0	(80)	0	(20)	0	(1:13)	0	(750)	39,70
11	0	(80)	0	(20)	0	(1:13)	0	(750)	36,80
12	0	(80)	0	(20)	0	(1:13)	0	(750)	39,40

A análise estatística dos dados experimentais por meio da ANOVA é representada pelo gráfico de Pareto (Figura 43). O comprimento de cada barra é proporcional ao valor absoluto de cada efeito principal estimado e as interações dos parâmetros operacionais envolvidos na conversão de AGL em biodiesel. Dessa forma, a ANOVA permitiu avaliar a influência e importância relativa de cada parâmetro estudado sobre a reação de esterificação.

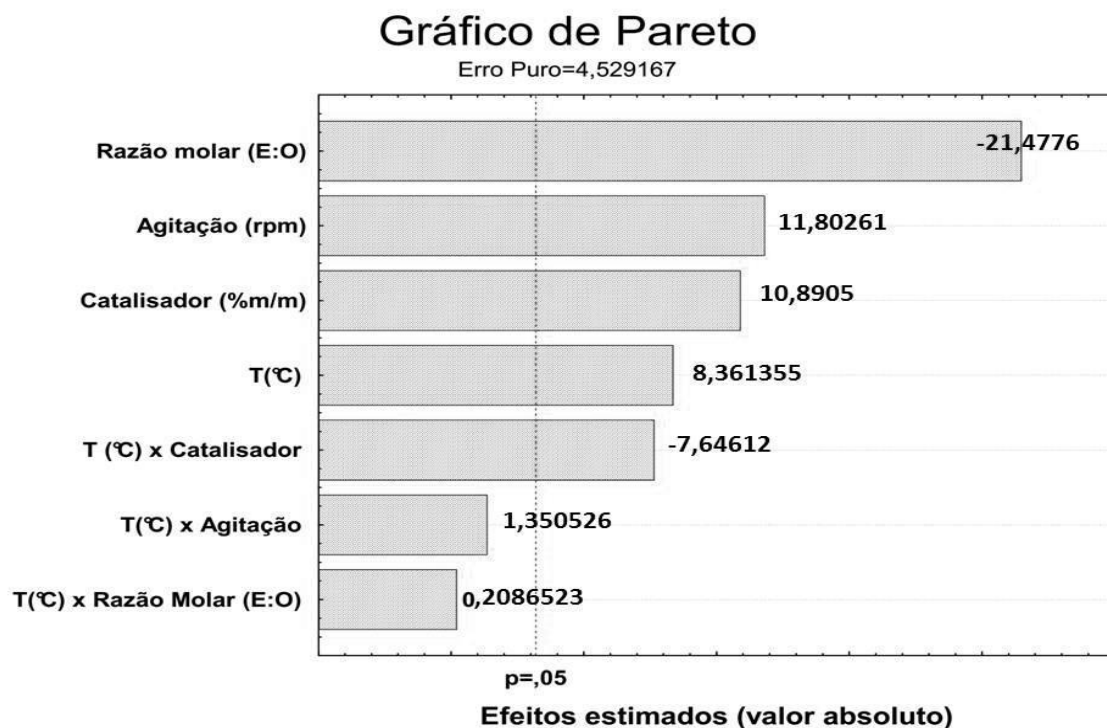


Figura 43: Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{4-1} com ponto central obtido na etapa de triagem dos parâmetros operacionais da produção de biodiesel.

A Figura 43 revela que os efeitos principais para todos os parâmetros, no intervalo investigado, foram estatisticamente significativos a 95,0% de confiança com p-valor inferiores a 0,05. A temperatura, carga de catalisador e velocidade de agitação apresentaram influência positiva no aumento da conversão de AGL. A razão molar do etanol:óleo, entretanto, apresentou efeito negativo e mais intenso na resposta. As interações de parâmetros de segunda ordem mostraram-se estatisticamente significativas apenas para a interação entre temperatura e carga de catalisador. Esta interação apresentou efeito negativo, de modo que a influência da temperatura na conversão foi mais pronunciada quando a menor carga de catalisador foi utilizada.

O efeito da quantidade de etanol, avaliado entre a razão molar de etanol:óleo de 6:1 a 20:1, foi a variável que mais afetou o aumento da conversão de AGL no sistema proposto. Observou-se visualmente apenas a formação de uma fase no sistema reacional em todos os ensaios realizados, revelando que houve uma boa transferência de massa externa entre os reagentes. Embora esperasse um efeito positivo para a razão molar etanol óleo, a ANOVA encontrou um efeito estatisticamente negativo para esse parâmetro, ou seja, o menor nível (6:1) foi o que exibiu melhores conversões. Do ponto de vista industrial, o resultado é vantajoso porque reduz os custos com álcool no processo de produção de biodiesel.

Alguns trabalhos reportados na literatura para sistemas de catálise heterogêneos também encontraram efeito negativo para a variável razão molar etanol:óleo. CO *et al.* (2011) relataram que no estudo da transesterificação de óleo de coco usando resina aniônica, a razão molar metanol:óleo exibiu um efeito significativo negativo estatisticamente para conversão de óleo em biodiesel. Os autores sugeriram que uma fase alcoólica pode ser formada dentro do poro do catalisador, uma vez que as moléculas de álcool são capazes de difundir mais facilmente através dos poros do que as moléculas maiores de triglicerídeos (TG). Desse modo, a concentração de TG dentro dos poros do catalisador em locais ativos diminui e conseqüentemente a conversão da reação diminui também. MA *et al.* (2015) sugerem que podem ocorrer ligações de hidrogênio entre etanol e grupos sulfônicos (locais ativos) do catalisador, de modo que as moléculas de etanol são adsorvidas nos locais ativos do catalisador, diminuindo dessa maneira a reação de esterificação caso a proporção de etanol no sistema seja muito alta. Eles testaram a razão molar de 9:1 a 36:1 para o óleo acidificado e mostraram efeito negativo para este parâmetro. Os autores relataram taxas de conversão mais altas (75,2%) para a razão molar mais baixa de etanol:óleo, com 8 h de tempo de reação (MA *et al.*, 2015). Desta forma, o efeito significativo negativo para a razão molar do parâmetro etanol:óleo na conversão de ácidos graxos livres está de acordo com o comportamento para os dados de catálise heterogênea relatados na literatura.

O efeito da velocidade de agitação avaliado entre 500 a 1000 rpm foi o segundo parâmetro com maior influência sobre o sistema, apresentando efeito positivo, ou seja, melhor nível 1000 rpm. O menor nível corrobora para uma espessura maior da camada limite entre reagentes e catalisador, o que implica em uma barreira difusional no filme em torno da superfície do catalisador e uma velocidade de transferência de massa menor através do filme, o que desfavorece a conversão da reação. Entretanto, o maior nível contribui para a diminuição da camada limite e para uma transferência de massa mais rápida através do filme (FOGLER, 2017) e aumenta o acesso dos reagentes ao poro do catalisador (GONZÁLEZ-BRAMBILA *et al.*, 2014), o que contribui para o aumento da conversão da reação.

A influência do carregamento do catalisador na faixa de 10 a 30% em massa revelou-se o terceiro mais significativo na conversão AGL e seu efeito, como esperado, foi positivo, ou seja, melhor nível 30%. A temperatura avaliada no intervalo de 70 a 90 °C, também apresentou efeito positivo e foi o parâmetro que menos influenciou a conversão da

reação. Esse efeito positivo pode ser explicado pelo fato do aumento da temperatura favorecer a taxa de reação, minimizando o tempo de processo, devido à propriedade endotérmica da reação de esterificação. O aumento da temperatura também causa um aumento na velocidade do movimento das moléculas, diminuindo a viscosidade do óleo e aumentando a transferência de massa externa, o que causa um aumento na taxa da reação, e conseqüentemente na conversão da reação (JIANG *et al.*, 2013; VERMA *et al.*, 2016).

3.2. MODELAGEM RSM, OTIMIZAÇÃO E ANÁLISE ANOVA

A Tabela 14 expõe as conversões de AGL obtidas em cada ensaio previsto pelo CCD, os quais chegaram a valores de 39,2 a 89,9%.

Tabela 14: Respostas dos ensaios obtidos pelos ensaios propostos pelo CCD a 90°C e a 1000 rpm.

Pontos	Ensaio	Carga do catalisador (m/m%)		Razão molar Etanol:óleo		Conversão (%)		% Erro
		codificado	real	codificado	real	Experimental	Estimada	
Planejamento Fatorial	1	-1	(22,9)	-1	(3,9:1)	39,2	43,7	11,5
	2	+1	(37,1)	-1	(3,9:1)	89,9	89,9	0,0
	3	-1	(22,9)	+1	(8,1:1)	70,5	72,5	-2,8
	4	+1	(37,1)	+1	(8,1:1)	81,6	79,2	2,9
Axial	5	-1,4	(20,0)	0	(6,0:1)	51,3	47,1	8,2
	6	+1,4	(40,0)	0	(6,0:1)	82,3	84,4	-2,6
	7	0	(30,0)	-1,4	(3,0:1)	73,3	70,5	3,8
	8	0	(30,0)	+1,4	(9,0:1)	82,6	83,4	-0,9
Central	9	0	(30,0)	0	(6,0:1)	78,9	80,0	-1,4
	10	0	(30,0)	0	(6,0:1)	79,0	80,0	-1,3
	11	0	(30,0)	0	(6,0:1)	77,1	80,0	-3,8
	12	0	(30,0)	0	(6,0:1)	81,8	80,0	2,2
	13	0	(30,0)	0	(6,0:1)	83,4	80,0	4,1

Para descrever um modelo empírico que prevê a influência dos parâmetros na conversão AGL, a análise estatística de dados experimentais foi realizada por ANOVA (Tabela 15). Deve notar-se na Tabela 15 que os valores de p inferiores a 0,05 indicam que os termos do modelo são significativos. Assim, os coeficientes de regressão significativos (β) são: β_2 (14,411), β_{22} (-0,143), β_3 (26,216) e β_{23} (0,664). O termo quadrático de X_3 não

foi significativo a 95% de confiança. O p-valor para a falta de ajuste superior a 0,05 indica que não houve falta de ajuste, portanto, os coeficientes de regressão dos parâmetros obtidos pelo CCD foram bem estimados para descrever um bom modelo de regressão quadrática para prever os dados experimentais. Assim, a análise ANOVA demonstrou que o modelo obtido pelo CCD é estatisticamente válido (com 95% de confiança) e pode ser usado para prever a conversão AGL.

Usando os coeficientes de regressão, obteve-se o seguinte modelo polinomial de segunda ordem (valores codificados) para conversão AGL (Y%), descrito pela equação 44 para temperatura de 90°C e 1000 rpm.

$$Y(\%) = -249,169 + 14,411X_2 - 0,143 X_2^2 + 26,216X_3 - 0,664X_2 \cdot X_3 \quad (44)$$

Em que X_2 e X_3 indicam carga de catalisador e proporção molar de etanol: óleo, respectivamente. Os valores não significativos foram negligenciados. Os termos de expressão (Equação 44) para X_2 e X_3 tiveram efeito positivo no modelo de resposta (Y%), enquanto X_2^2 e $X_2 \cdot X_3$ teve efeito negativo. Os termos lineares X_2 e X_3 apresentaram coeficiente mais elevado do que o quadrático e a interação um. A adequação do modelo empírico foi avaliado pelo coeficiente de regressão (R^2). A Tabela 15 mostra que o valor de R^2 - ajustado obtido considerando os dados experimentais e o modelo foi de 0,9387, o que significa que o modelo não se ajustou a menos de 7 % das observações experimentais totais, indicando que o modelo matemático era adequado para prever mais do que 93,0% dos dados experimentais totais. A Tabela 14 mostra os valores de previsão da conversão AGL obtidos pela Equação 44. O erro relativo (%) calculado para cada predição e resposta experimental tem valores variados de 0,0 a 11,5%. Os valores de erros relativos relatados na Tabela 14 foram inferiores aos valores relatados na literatura que estão entre 0,5 a 43,6 % (MUTHUKUMARAN, 2017). Assim, o modelo empírico mostra ser satisfatório para prever a conversão AGL da relação molar dos parâmetros do processo da relação etanol: óleo e variação do carregamento do catalítico, considerando a gama de valores investigados no CCD no biodiesel.

Tabela 15: Análise da ANOVA do CCD para a otimização dos parâmetros do processo para a maximização da conversão dos AGL.

Coefficientes	SQ ^a	dF ^b	MQ ^c	F-value	P-valor Prob> F	Observações
β_2	1395,415	1	1395,415	224,062	0,000116	Significativo
β_{22}	355,186	1	355,186	57,032	0,001647	Significativo
β_3	163,497	1	163,497	26,253	0,006868	Significativo
β_{33}	16,692	1	16,692	2,680	0,176947	Não significativo
β_{23}	392,238	1	392,238	62,982	0,001365	Significativo
Falta de ajuste	60,681	3	20,227	3,248	0,142461	Não significativo
Erro puro	24,911	4	6,228			
Total	2394,443	12				
R²	0,9643					
R-Ajustado	0,9387					

^aSoma quadrática, ^bGraus de liberdade^cMédia quadrática.

Usando o modelo empírico (Equação 44) obtido do CCD, o RSM pode descrever a relação entre a variação dos parâmetros do processo e a resposta (conversão AGL), conforme exibido na Figura 44. Percebe-se que a conversão AGL aumenta à medida que o carregamento do catalisador é mais elevado e reduz a proporção molar de etanol: o óleo, reforçando as observações feitas no estudo da triagem. As análises de RSM demonstraram que a conversão máxima de AGL prevista foi de 83,3% nas condições ótimas do processo de 90 °C, 1000 rpm, carga de catalisador de 30,4% em massa e proporção molar de etanol: óleo a 8,6:1 durante 5 horas de tempo de reação no processo de esterificação do banho.

Como a Equação 44 mostra, a razão molar tem um efeito positivo importante para aumentar a conversão de AGL, principalmente, quando é usado um baixo carregamento de catalisador. No entanto, esse parâmetro torna-se menos significativo quando emprega alta carga de catalisador. Além disso, é importante notar que os maiores erros relativos apresentados na Tabela 14 ocorrem em regiões de superfície de resposta, com valores ótimos para processar parâmetros, sugerindo que o modelo obtido da CCD preveja satisfatoriamente a região de conversão AGL máxima e otimize os parâmetros do processo investigados.

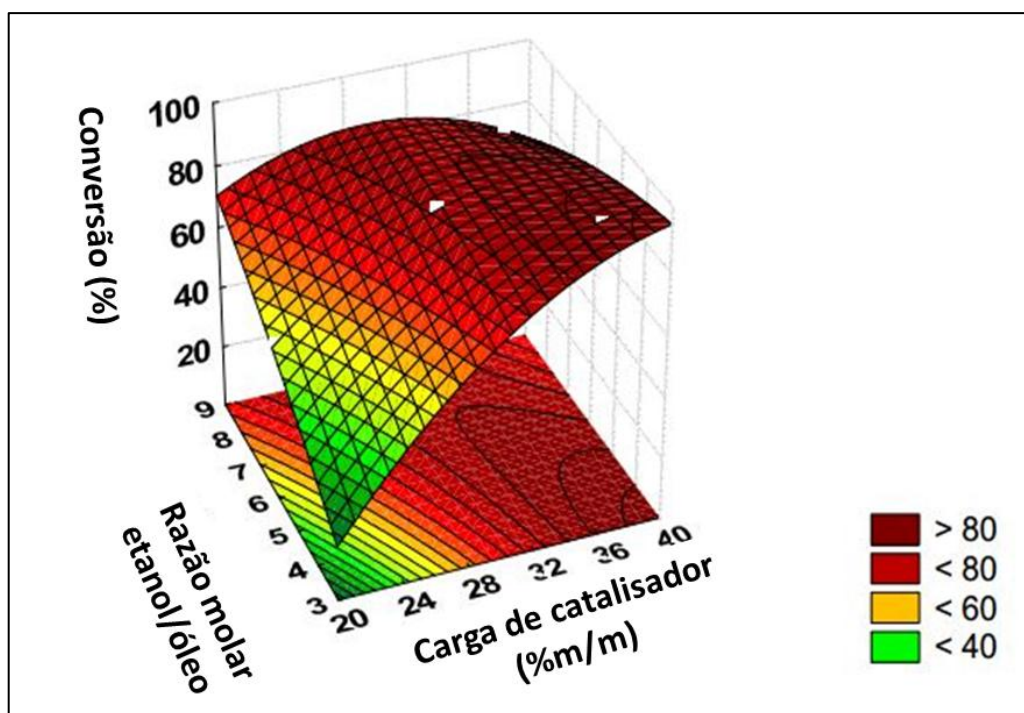


Figura 44: Superfície de resposta da taxa de conversão de AGLs *versus* a relação molar de etanol: carga de óleo e catalisador obtida na etapa de otimização da produção de biodiesel.

Para validar a conversão AGL máxima obtida nas condições de parâmetros de otimização por RSM, as experiências em triplicata foram realizadas sob essas condições ótimas e a conversão AGL experimental atingiu um valor de $81,1 \pm 1,97\%$. O erro relativo entre a conversão prevista e experimental foi de 2,6%, revelando a boa precisão do modelo empírico para prever a conversão AGL em condições de parâmetros ótimos. O catalisador utilizado no presente estudo na reação de esterificação do óleo de polpa de macaúba ácido usando etanol, em condições otimizadas, resulta em uma conversão AGL satisfatória, considerando os estudos publicados na literatura (ALTAMIRANO *et al.*, 2016; SEMWAL *et al.*, 2011; FENG *et al.*, 2010; SAMART *et al.*, 2015).

Percebe-se que uma conversão de AGL acima de 80%, usando um óleo com alta acidez (cerca de 80%), condições de processo leves e menor proporção molar de etanol: óleo, são consideradas industrialmente promissoras e atraentes. Assim, o processo de esterificação proposto poderia viabilizar o uso de ácido alternativo e óleo não comestível da polpa de macaúba para produzir um biodiesel de forma sustentável.

CAPÍTULO 4

ESTUDO E MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO ÓLEO DE MACAÚBA, RESINA PUROLITE CT275 E ROTA ETÍLICA

1. INTRODUÇÃO

A reação de esterificação catalisada pela resina Purolite CT275 envolve uma reação catalítica heterogênea que acontece dentro dos sítios catalíticos, situados dentro dos poros da resina. Esta reação acontece em vários estágios, tais como difusão externa (difusão dos reagentes da fase líquida para a superfície da partícula do catalisador), difusão interna (difusão dos reagentes no poro até a superfície catalítica do catalisador), adsorção de reagentes na superfície catalítica, reação catalítica, dessorção de produtos e difusão para fora da partícula.

Os reagentes quando se difundem próximo ao catalisador geram uma camada adsorvida laminar cuja espessura varia de acordo com as condições da hidrodinâmica do reator (MA *et al.*, 2017). É desejável que a barreira difusional em torno da superfície do catalisador seja mínima para que a transferência de massa externa seja rápida, visto que e se torne insignificante na determinação da taxa de reação. O parâmetro que contribui para a diminuição dessa camada é o aumento da velocidade de agitação do sistema (FOGLER, 2017). Dessa forma, avaliou-se a velocidade de agitação do processo com o intuito de encontrar o valor cuja limitação pela a transferência de massa externa seja mínimo.

Uma maneira útil de modelar o transporte difusivo é considerar a camada do fluido da superfície sólida como um filme estagnado, de espessura δ . Considerando-se que toda a transferência de massa é encontrada (isto é, concentrada) no interior desse filme estagnado hipotético, e que as propriedades (concentração e temperatura) do fluido na extremidade externa são idênticas às do seio do fluido. A espessura δ pode ser estimada e caso for muito menor que o raio da partícula, os efeitos barreira difusional podem ser negligenciados (FOGLER, 2017).

Catalisadores porosos podem ser limitados ainda pela transferência de massa interna, a difusão de reagentes dentro e fora dos poros pode não ser rápida o suficiente em

comparação com a taxa de reação no sítio catalítico. Entretanto, vários trabalhos (MA *et al.*, 2015; MA *et al.*, 2017; SHARMA *et al.*, 2012; LUX *et al.*, 2015) que utilizam as resinas macroporosas reportaram a não influência da limitação do transporte de massa interno na taxa global do processo devido ao largo tamanho de seus poros. Os autores avaliaram-na pelo Critério de Weisz-Prater (CWP), o qual correlaciona a taxa de reação com efeitos difusivos (FOGLER, 2002). Dessa forma, o presente trabalho analisou se a limitação da transferência de massa influenciaria a taxa da reação por meio desse critério.

As taxas de reação (r_A) geralmente aumentam quando são submetidas a temperaturas maiores. A relação da constante da taxa de reação (k) com a temperatura é fornecida pela equação de Arrhenius, a qual também é utilizada na determinação dos parâmetros cinéticos, como a energia de ativação (E_a) e do fator pré-exponencial (A) da reação. Os experimentos cinéticos para avaliar a relação da constante cinética em diferentes temperaturas foram conduzidos em batelada. As condições dos ensaios de cinética foram fixadas segundo observações feitas no estudo de otimização das variáveis.

Embora as reações que envolvam catalisadores heterogêneos sejam mais complexas que um mecanismo de reação elementar encontrados em catálise homogênea, muitos trabalhos reportados na literatura de diversas partes do mundo (FLORENT *et al.*, 2016; GURAV *et al.*, 2014; KONWAR *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2017; MAHTO *et al.*, 2016; QING *et al.*, 2011; LUX *et al.*, 2015; RATTANAPHRA *et al.*, 2011; SHARMA *et al.*, 2012; TARAKCI e ILGEN, 2018) conseguiram descrever o comportamento cinético de reações heterogêneas empregando modelos mais simples como o modelo pseudo-homogêneo de primeira e segunda ordem. E LEVENSPIEL (1999) reforça essa ideia quando ele reporta que um modelo simples razoável é muito melhor que um preciso e detalhado que não representa o sistema.

Nesse sentido, esse trabalho testou os modelos cinéticos mais simples para tentar descrever o comportamento cinético das reações heterogêneas e verificar a eficácia dos mesmos. Para tanto, avaliou-se os modelos pseudo-homogêneos de primeira e segunda ordem para o sistema em batelada proposto para produzir éster etílico utilizando resina de troca catiônica (Purolite CT275).

2. METODOLOGIA

2.1. EFEITO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA CINÉTICA DA REAÇÃO

A transferência de massa relacionada à barreira difusional em torno da superfície do catalisador foi estimada por meio da modelagem difusiva e pela variação da velocidade de agitação com intuito de reduzir a espessura da camada limite.

Variou-se a velocidade de agitação em cinco níveis (500, 625, 750, 875, 1000 rpm) mantendo-se constantes as outras variáveis obtidas na otimização dos parâmetros operacionais: 30 g de óleo ácido de macaúba, razão molar etanol:óleo de 8,6:1, quantidade de catalisador, 30,9 % m/m, 90°C de fluido de aquecimento. E selecionou-se a velocidade na qual a conversão já não era mais afetada pela agitação, ou seja, não era mais influenciada pela transferência de massa externa.

Estimou-se a espessura do filme (δ) pela relação expressa na Equação 45.

$$\delta = \frac{D_{AB}}{k_c} \quad (45)$$

Em que, D_{AB} é o coeficiente difusivo (m^2/s) estimado pelo modelo de Wilke-Chang (Equação 17 - Capítulo 1). E k_c é coeficiente de transferência de massa (m/s), estimado pela relação exposta na equação 46.

$$k_c = \frac{Sh}{d_p} \times D_{AB} \quad (46)$$

Em que, d_p é o diâmetro da partícula e Sh é o número de Sherwood, estimado pela correlação de Frössling, para esferas isoladas, conforme exposto na Equação 47.

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (47)$$

Em que, Re é o número de Reynolds estimado pela Equação 49 e Sc é o número de Schmidt, predito pela equação 49.

$$Re = \frac{\rho U d_p}{\mu} \quad (48)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (49)$$

Em que, ρ é a massa específica do fluido (kg/m^3) e U , velocidade estabelecida do fluido.

Utilizou-se o Critério de Weisz-Prater (CWP), para avaliar se a difusão estava limitando a reação. Tal critério é expresso pela Equação 50 e considera que para valores $\ll 1$, não há limitação da difusão interna e, por conseguinte, não existe gradiente de concentração no interior da partícula. Contudo, se $CWP \gg 1$, a difusão interna limita severamente a reação (FOGLER, 2017).

$$CWP = \eta \Phi^2 = \frac{-r_{A(obs)} R_p^2}{D_e C_A} \quad (50)$$

Em que, η é o fator de efetividade, Φ^2 , o quadrado do módulo de Thiele, $r_{A(obs)}$, a taxa de reação estimada experimentalmente (mol/dm³.s), R_p , raio da partícula do catalisador (m), C_A , concentração de A (mol/dm³), D_e coeficiente de difusão efetiva (m²/s) estimado pela Equação 18, descrita no Capítulo 1.

2.2. EFEITO DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DA REAÇÃO

Avaliou-se o efeito da temperatura nas taxas de reação ($-r_A$) em quatro níveis: 60, 70, 78, 85 °C. Os experimentos cinéticos foram conduzidos em batelada, conforme as condições estabelecidas nos estudos de otimização das variáveis e efeito da transferência de massa. As quais constituíram em: 30 g de óleo ácido de macaúba, razão molar etanol:óleo de 8,6:1, 30,4% de proporção mássica de catalisador, 750 rpm. Amostras de 500 μ L cada foram coletadas com auxílio de uma seringa em intervalos de tempo de uma hora, durante 10 h, totalizando 10 amostras, equivalendo menos de 10 % da solução total de ensaio, o que é razoável, já que o sistema não deve ser perturbado. Um cronômetro digital foi utilizado para a contagem de tempo. As amostras coletadas, assim como a solução inicial preparada, tiveram sua conversão determinada por HPLC como descrito no Capítulo 2.

A relação da constante da taxa de reação (k) com a temperatura estabelecida pela equação de Arrhenius (Equação 30- Capítulo 1) foi utilizada na determinação dos parâmetros cinéticos, como a energia de ativação (E_a) e do fator pré-exponencial (A) da reação.

2.3. MODELAGEM CINÉTICA

2.3.1. Pseudo-homogêneo de 1ª ordem

O modelo Pseudo-homogêneo de 1ª ordem foi o primeiro modelo testado neste trabalho, com o intuito de tentar descrever, de forma mais simplificada, a catálise heterogênea da reação de esterificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo ácido de macaúba com etanol, e resina catiônica Purolite CT275. O modelo avaliado assume a hipótese de que a cinética da reação é controlada unicamente pela etapa de reação química que ocorre na superfície catalítica. A equação estequiométrica de esterificação pode ser representada pela Equação 51, em que observa-se que a proporção estequiométrica do ácido (A) e etanol (B) é de 1:1. E a relação estequiométrica dos produtos formados pela reação de esterificação também é de 1:1 de Éster (C) e água (D).



Além disso, o modelo Pseudo-homogêneo de 1ª ordem considera que apenas a concentração dos ácidos graxos livres influencia a cinética da reação. Essa hipótese é considerada, pois, por meio dele, assume-se que: como o etanol está presente no sistema em excesso (proporção molar de etanol/óleo de 8,6:1), provoca poucas alterações significativas na taxa de esterificação com a variação da sua concentração. Pressupõe-se ainda que a reação inversa não influencia a taxa de reação e pode ser desprezada, já que o deslocamento de equilíbrio favorece a reação direta, em prol da produção dos reagentes.

Dessa forma, a equação testada para descrever a taxa da reação de esterificação desse sistema, proposta pelo modelo, é a equação 52.

$$r = k_1 C_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (52)$$

Remanejando a equação 52, tem-se a equação 53.

$$\frac{dC_A}{C_A} = -kdt \quad (53)$$

A conversão de ácidos graxos (A) em ésteres (C) pode ser escrita pela Equação 54.

$$C_A = C_{A0}(1 - x) \quad (54)$$

Em que C_{A0} é a concentração inicial do ácido graxo e x é a conversão. Substituindo 54 em 52, e fazendo os rearranjos adequados obtém-se as equações 55, 56, 57, que serão utilizadas para estimar a eficiência do modelo de Pseudo-homogêneo de primeira ordem proposto.

$$\int_0^x \frac{dC_{A0}(1-x)}{C_{A0}(1-x)} = \int_0^t -k dt \quad (55)$$

$$-\ln(1-x) = kt \quad (56)$$

$$x = 1 - e^{-kt} \quad (57)$$

A constante da reação para cada temperatura estudada (60, 70, 78 e 85°C) pôde ser determinada graficamente por meio da equação 56 e 57 nessa modelagem utilizou-se o coeficiente angular da reta descrita pela equação do gráfico $-\ln(1-x)$ versus o tempo (t).

A energia de ativação necessária para o processo de esterificação pôde ser determinada usando a equação de Arrhenius (Equação 30 e 31- Capítulo 1). Os parâmetros E_a e A foram determinados graficamente por meio da inclinação (coeficiente angular) e interceptação do gráfico (coeficiente linear) traçado entre $\ln k$ versus pelo inverso das temperaturas testadas, em Kelvin.

2.3.2. Pseudo-homogêneo de 2ª ordem

O modelo Pseudo-homogêneo de 2ª ordem foi avaliado posteriormente. Por meio desse modelo, assim como o primeiro testado (Capítulo 4- seção 2.3.1), pode-se assumir que a cinética da reação é controlada unicamente pela etapa que envolve a ocorrência da reação química na superfície catalítica do catalisador (etapa mais lenta), porém ele pressupõe que a concentração do etanol e a reação inversa também influenciam a taxa da reação, diferentemente da modelagem de 1ª ordem. Dessa forma, por meio do modelo Pseudo-homogêneo de 2ª ordem estabeleceu-se que a equação da taxa da reação (r), que é um pouco mais complexa que o modelo anterior testado. A equação 58 descreve essa taxa para a reação, na qual ácido graxo livre (A), etanol (B) na presença de um catalisador heterogêneo reagem para a formação de ésteres (C) e água (D).

$$r = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D \quad (58)$$

Em que, k_1 e k_2 representam a constante da taxa da reação direta e inversa, respectivamente; C_A , C_B , C_C e C_D são as concentrações dos ácidos graxos livres, etanol, ésteres e água, respectivamente. As concentrações de cada um dos componentes são descritas pelas equações de 59 a 61. Em que, C_{A0} é a concentração inicial de AGL (1 mol /L) e X é o grau de conversão. E a razão molar etanol e AGL é 8,6: 1.

$$C_A = C_{A0} (1-X) \quad (59)$$

$$C_B = C_{A0} (8,6 - X) \quad (60)$$

$$C_C = C_D = C_{A0} X \quad (61)$$

Substituindo as variáveis descritas pelas equações de 59 a 61 em 58, obtem-se a Equação 62.

$$r = \frac{-dC_A}{dt} = k_1(1 - X)(8,6 - X)C_{A0}^2 - k_2C_{A0}^2X^2 \quad (62)$$

A constante de equilíbrio da reação (K) estabelecida conforme a Equação 63.

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (63)$$

De acordo com a definição de frações parciais equação 63, da taxa da reação resulta na equação 64.

$$\ln \left| \frac{2X(K - 1) - 9,6 K + \alpha}{2X(K - 1) - 9,6 K - \alpha} \right| = k_2 C_{A0} \alpha t + C \quad (64)$$

$$\text{Em que, } \alpha = \sqrt{57,76K^2 + 34,4K} \quad (65)$$

As constantes de taxa de reação k_1 e k_2 foram determinadas de forma empírica usando valores variáveis de K até que o gráfico do lado esquerdo da Equação (64) torna-se linear em relação ao tempo, t . Enquanto a constante de taxa para a reação reversa (k_2) foi determinada a partir da inclinação dessa reta. A constante de velocidade para a reação direta, k_1 , foi então calculada usando k_2 e K . As experiências foram realizadas em diferentes temperaturas (60, 70, 78 e 85 ° C).

A energia de ativação e o fator pré-exponencial para a reação direta e inversa puderam ser determinadas graficamente por meio da equação de Arrhenius do mesmo modo como foi descrito no Capítulo 4- seção 2.3.1.

As capacidades preditivas dos modelos PH de 1ª ordem e PH de 2ª ordem por meio do erro quadrático médio (RSM, *Root mean square*), definido pela Equação (66) (CHENG *et al.*, 2012).

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (a_i^{exp} - a_i^{cal})^2} \quad (66)$$

Em que, N é o número de amostras, a_i^{exp} a conversão de AGL de dados experimentais; a_i^{cal} é um valor conversão de AGL previsto pelo modelo Pseudo-homogêneo de 1ª ordem.

3. RESULTADOS

3.1. EFEITO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA CINÉTICA DA REAÇÃO

A transferência de massa relacionada à barreira difusional em torno da superfície do catalisador foi avaliada por meio da variação da velocidade de agitação. A Tabela 16 apresenta as conversões obtidas em cada um dos cinco níveis testados (500, 625, 750, 875, 1000 rpm). Percebe-se que os ensaios apresentaram desvios padrões pequenos, os quais variaram de 0,9 a 1,5, o que configura uma boa reprodutibilidade do ensaio. Desse modo, pôde-se selecionar a velocidade da reação em que houvesse redução da espessura da camada adsorvida laminar e, conseqüentemente, minimização da limitação da transferência de massa externa. Observou-se que o aumento da velocidade de agitação apartir 750 rpm de agitação não era mais significativo. Isso sugere que agitações superiores a esse nível garante que o sistema esteja em um regime cuja hidrodinâmica favorece a redução do filme e a limitação do transporte externo torna-se mínimo.

Tabela 16: Efeito da velocidade de agitação na conversão da reação de esterificação.

Velocidade de agitação (rpm)	Conversão (%)
500	76,43 ± 1,5
625	78,48 ± 0,9
750	81,92 ± 1,0
875	81,67 ± 1,1
1000	82,04 ± 1,4

Com o intuito de fortalecer essa hipótese, estimou-se a espessura do filme (δ) quando esse fosse submetido a uma velocidade de agitação de 750 rpm e 60°C por meio da equação 45. O D_{AB} estimado pelo modelo de Wilke-Chang foi de $3,74 \times 10^{-10}$ m²/s e k_c foi equivalente a $5,54 \times 10^{-6}$ m/s. Os números Sh, Re, Sc preditos foram, respectivamente, 11,11; 0,28 e 23619. E por fim, a espessura do filme pode ser obtida ($6,75 \times 10^{-5}$ m), a qual é 11 vezes menor que o tamanho do diâmetro da partícula. A seção de Cálculos apresenta o detalhadamente o desenvolvimento dos mesmos. Desse modo, verifica-se que a espessura δ estimada foi bem menor que o raio da partícula, o que ratifica a ideia de os efeitos barreira difusional poderem ser negligenciados na taxa global da reação.

A taxa de reação poderia ser influenciada ainda por mecanismos difusivos internos dos reagentes dentro e fora dos poros caso não fosse rápida o suficiente em comparação com a taxa de reação no sítio catalítico. Dessa forma, estimou-se o Critério de Weisz-Prater (CWP). Nesse estudo, estimou-se a taxa da reação média ($-r_A$) obtida para o ensaio cinético a 60°C, a qual foi equivalente a $2,1 \times 10^{-5}$ mol/dm³.s e o D_e ($1,87 \times 10^{-10}$ m²/s). E por fim, determinou-se o CWP cujo valor foi de 0,016. Verificou-se que o CWP era $\ll 1$, o que implica não limitação da difusão interna na taxa de reação, isso provavelmente ocorreu devido às características da resina macroporosa Purolite CT275 como o diâmetro médio de poro grande, 68 nm. MA *et al.* (2015) e SHARMA *et al.* (2012) trabalharam com resinas com diâmetro menores que as utilizadas por esse trabalhos (38 e 30 nm, respectivamente) e também não encontraram influência da limitação do transporte de massa interno na taxa global do processo, eles também atribuíram essa condição ao largo tamanho do poros das resinas macroporosas.

3.2. EFEITO DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DA REAÇÃO

As taxas de reação (r_A) geralmente aumentam quando as reações são submetido a temperatura maiores. Desse modo avaliou-se o efeito da temperatura nas taxas de reação ($-r_A$) em quatro níveis: 60, 70, 78, 85 °C. A Tabela 17 e a Figura 45 apresentam os dados de conversões obtidos nesse ensaio. Os níveis 60, 70, 78 e 85 °C atingiram valores de 68, 79, 92 e 93% de conversão, respectivamente. Percebe-se que a temperatura mais alta produz a maior conversão de ácidos graxos livres em um mesmo tempo de reação, no entanto não diferiu muito da temperatura de 78°C. Aumentar a temperatura é aparentemente favorável para a aceleração da reação direta, pois o aumento da temperatura causa maior velocidade do movimento das moléculas e maior taxa de transferência de massa, o que leva a uma maior taxa de reação.

Tabela 17: Variação das conversões de ácidos graxos livres ao longo do tempo em diferentes temperaturas de reação, sob as condições fixadas: 30 g de óleo ácido de macaúba, razão molar etanol:óleo de 8,6:1, 30,4 % m/m da resina Purolite CT275 e 750 rpm de agitação.

Tempo (h)	Conversão de ácidos graxos livres (%)							
	60°C		70°C		78°C		85°C	
1	3,58 ±	1,0	5,39 ±	1,5	7,44 ±	1,0	16,65 ±	1,2
2	14,30 ±	0,6	18,54 ±	1,4	23,32 ±	1,2	27,83 ±	1,0
3	23,90 ±	1,0	30,50 ±	1,1	37,37 ±	1,1	40,73 ±	1,0
4	45,54 ±	1,0	53,37 ±	1,5	62,21 ±	1,0	67,99 ±	1,2
5	53,66 ±	1,1	62,38 ±	0,9	72,21 ±	1,0	81,02 ±	1,2
6	58,07 ±	1,3	68,55 ±	1,0	80,37 ±	1,4	85,15 ±	1,4
7	62,71 ±	1,2	74,50 ±	1,2	87,80 ±	1,2	87,41 ±	1,1
8	64,73 ±	0,7	78,04 ±	0,9	90,92 ±	0,8	92,53 ±	1,0
9	67,89 ±	1,1	79,55 ±	1,0	91,70 ±	1,2	93,29 ±	1,0
10	68,00 ±	1,5	79,23 ±	0,9	91,87 ±	1,0	93,45 ±	0,9

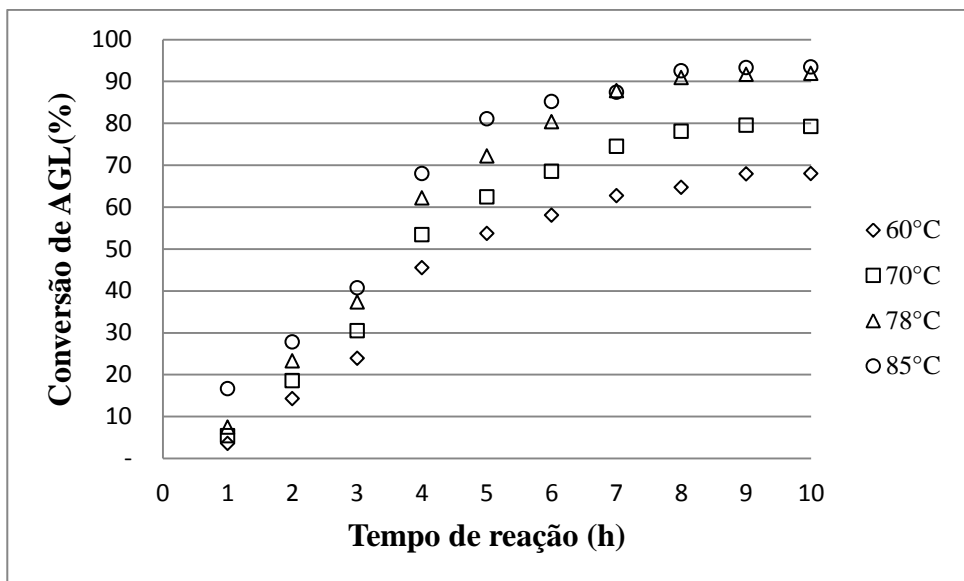


Figura 45: Taxa de esterificação ao longo do tempo, sob a influência de diferentes temperaturas (60°C, 70°C, 78°C e 85°C).

Por meio da Figura 45, observa-se que o regime da reação heterogênea é governado por duas etapas, as quais constituem de um regime controlado pela taxa de reação nas primeiras 9 horas, e após esse período, aproximação ao estado de equilíbrio. A primeira etapa é regida pela reação na superfície do catalisador, provavelmente, por essa ser muito lenta, tornando a limitação dos transportes de massa insignificante quando comparada com a mesma. Essa hipótese pode ser feita devido ao estudo do efeito de transferência de massa na taxa global da reação, abordado no Capítulo 4, seção 3.1. A aproximação ao estado de equilíbrio ocorreu, possivelmente, devido à contribuição da saturação dos sítios catalíticos da resina e pelo favorecimento da reação inversa pela formação dos produtos.

3.3. MODELAGEM CINÉTICA

3.3.1. Pseudo-homogêneo de 1ª ordem

O modelo Pseudo-homogêneo de 1ª ordem foi testado na tentativa de modelar a taxa de reação de esterificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo ácido de macaúba. Esse modelo é mais simples e pressupõe que a cinética da reação é controlada unicamente pela etapa da reação química na superfície do catalisador, e ele considera que apenas a concentração dos ácidos graxos livres influencia a cinética da reação. Dessa forma, a equação que pressupõe que a cinética da reação seja de 1ª foi utilizada para encontrar os parâmetros

cinéticos. As constantes (k) a 60, 70, 78, e 85°C foram obtidas graficamente por meio dos respectivos coeficientes angulares de retas ($-\ln(1-x) = kt$) apresentado na Figura 46.

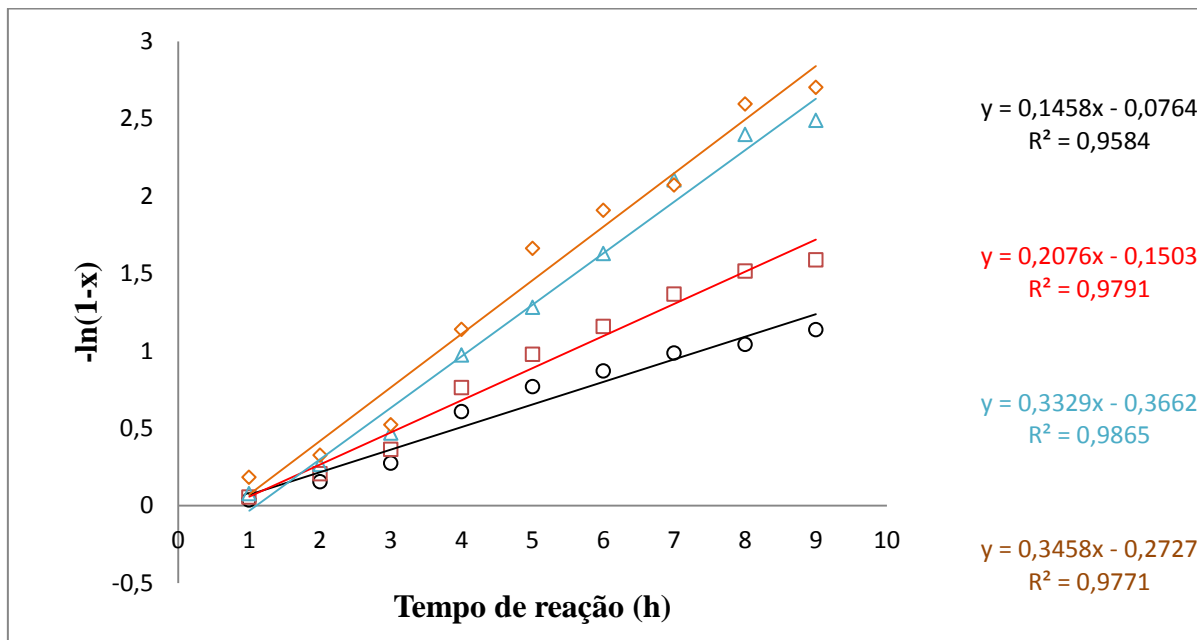


Figura 46: Determinação das constantes cinéticas (k) por meio do modelo PH de 1ª ordem sob as temperaturas de 60, 70, 78 e 85°C.

Os valores das constantes da taxa da reação nas diferentes temperaturas, assim como os parâmetros de validação da equação encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18: Estimativa da constante da taxa de reação de esterificação em diferentes temperaturas para o modelo PH de 1ª ordem.

Temperatura (°C)	Equação linear	R²	k (h ⁻¹)
60	$y = 0,1458x - 0,0764$	0,9584	0,1458
70	$y = 0,2076x - 0,1503$	0,9791	0,2076
78	$y = 0,3329x - 0,3662$	0,9865	0,3329
85	$y = 0,3458x - 0,2727$	0,9771	0,3458

Verifica-se, por meio da Figura 46 e Tabela 18, que as inclinações das retas (k) aumentam com a temperatura, o que implica as equações das taxas da reação (r_A) aumentarem com a temperatura, o que é típico de uma reação endotérmica. Percebe-se ainda que o valor da constante submetida a 85°C (0,3429) não variou muito quando comparado à constante obtida a 78°C (0,3329). Isso pode ter ocorrido pelo fato do refluxo do etanol não ser tão eficiente,

pois a temperatura de ebulição deste componente é 78°C, o que corrobora para a configuração de outro regime, no qual é constituído por uma maior concentração de etanol na fase vapor.

Os modelos obtidos para determinar o parâmetro cinético k apresentou boa correlação. Os coeficientes de regressão (R^2) variaram de 0,96 a 0,99, o que significa que os modelos propostos conseguiram explicar 96 a 98 % da variabilidade dos dados, podendo serem utilizados para definir o parâmetro cinético k .

Determinou-se a energia de ativação (E_a) necessária para o processo de esterificação acontecer e o fator pré-exponencial (A) graficamente (Figura 47), por meio dos coeficientes angulares e lineares, respectivamente, obtidos pela relação entre $\ln k$ e T^{-1} estabelecida pela equação linearizada de Arrhenius (Equação 31). Os valores encontrados para E_a e A foram 37,01 kJ/mol e $9,35 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$, respectivamente.

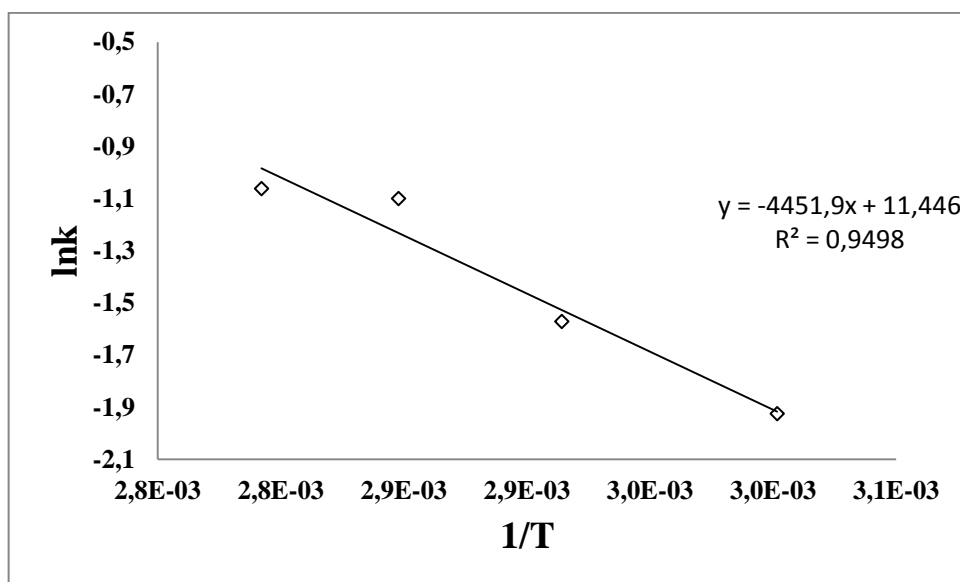


Figura 47: Influência da temperatura (60, 70, 78 e 85°C) na constante da reação de esterificação dos AGL presentes no óleo de macaúba empregando a resina Purolite CT275 para a determinação dos parâmetros cinéticos E_a e A .

O modelo obtido para avaliar a influência da temperatura na taxa de equação revelou-se razoável, com R^2 de 0,9498. Isso significa que a equação obtida consegue explicar 94 % da variabilidade dos dados, o que ratifica seu uso na definição dos parâmetros cinéticos E_a e A . Os valores encontrados para $E_a=37,01 \text{ kJ/mol}$ e $A=9,35 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ foram comparados com estudos reportados anteriormente na literatura. Esses estudos avaliaram o modelo Pseudo-homogêneo de 1ª ordem para explicar a cinética da reação de esterificação usando

óleos de alta acidez e resina de troca iônica. MA *et al.* (2017) encontraram 35,51kJ/mol e $2,55 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ no estudo da reação da produção de biodiesel por meio do óleo residual, metanol e resina catiônica sulfonada modificada com FeCl_3 . Já MAHTO *et al.* (2016) encontraram 13 kJ/mol e 29min^{-1} . Dessa forma, a taxa da reação cinética seria prevista pela equação 67.

$$r = -9,32 \times 10^4 \exp\left(\frac{37013}{8,314 \times T}\right) \times C_A \quad (67)$$

O ajuste do modelo de Pseudo-homogêneo de 1ª ordem foi avaliado graficamente por meio da comparação da conversão de AGL (X) previstos pela equação 68 promovida pelo respectivo modelo com os dados experimentais encontrados nas temperaturas de 60, 70, 78, 85°C (Figura 48). Avaliou-se o modelo ao longo de 9h de tempo de reação (t). Ressalta-se que para a previsão dos dados as temperaturas foram convertidas em Kelvin.

$$x = \left(1 - \exp\left(9,35 \times 10^4 \times \exp\left(\frac{-37013}{8,314 \times T}\right) \times t\right)\right) \times 100 \quad (68)$$

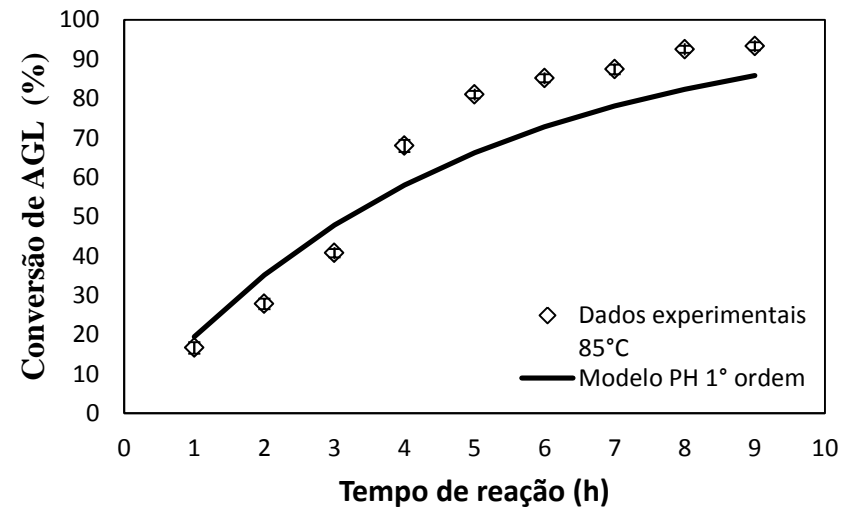
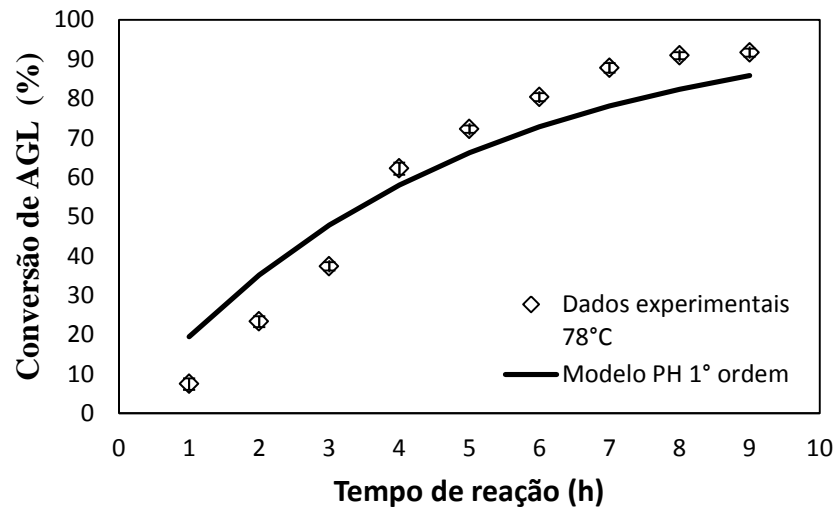
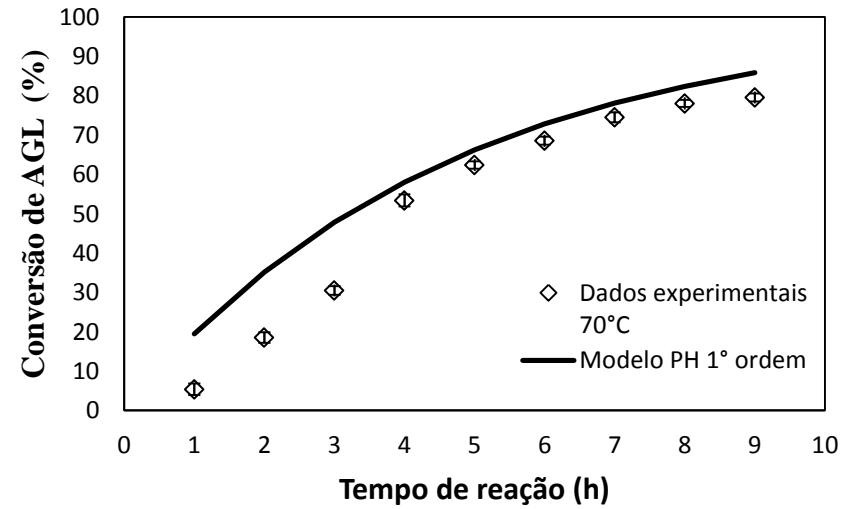
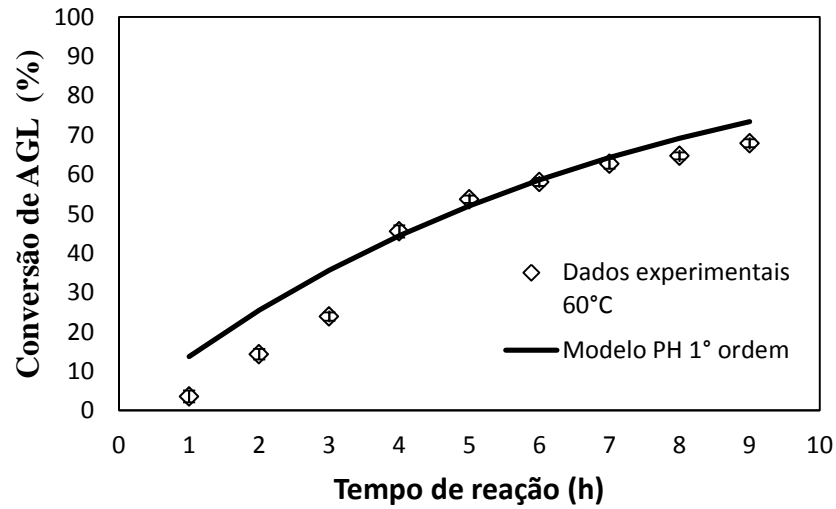


Figura 48: Comparação entre dados preditos pelo modelo Pseudo-homogêneo (PH) de 1ª ordem e os dados experimentais para conversão de ácidos graxos livres a 60, 70, 78 e 85 °C.

A capacidade preditiva do modelo foi avaliada por um erro quadrático médio (RSM, *Root mean square*) definido pela Equação (66). Nesta avaliação, um baixo RMS demonstra uma concordância razoável entre os valores experimentais e os previstos. A faixa comumente aceita de RMS para um modelo cinético baseado em PH tem que ser menor que 10 (CHENG *et al.*, 2012). Os dados experimentais foram reproduzidos com RMS 6,8 a 10,0 (os valores de RMS foram 6,8; 10,0; 8,9 e 9,6 sob temperaturas de 60, 70, 78 e 85°C, respectivamente). Embora os valores propostos pelo modelo estejam no limite de aceitabilidade, visualmente eles não parecem ter se ajustado como pode ser visto na Figura 48. Isso corrobora para verificação se outro modelo preveria melhor os dados experimentais obtidos do sistema abordado.

3.3.2. Pseudo-homogêneo de 2ª ordem

O modelo PH de 1ª ordem não ajustou adequadamente aos dados experimentais, em vista disso testou-se o modelo Pseudo-homogêneo de 2ª ordem na tentativa de descrever os dados experimentais. Tal modelo pressupõe que a cinética da reação é controlada unicamente pela etapa da reação química na superfície do catalisador, porém ele presume que a concentração do etanol e a reação inversa também influenciam a taxa da reação, diferentemente da modelagem de 1ª ordem.

Os parâmetros cinéticos foram estimados por análise de regressão. O modelo proposto, exposto na Figura 49, explicou os resultados experimentais com precisão de 96 a 98% para as quatro diferentes temperaturas. Dessa forma, as constantes da taxa de reação das reações direta e reversa, k_1 e k_2 , respectivamente, puderam ser previstas graficamente por meio das Equações 63, 64, 65 as quais descrevem o comportamento da taxa de reação previsto pelo modelo PH de 2ª ordem. A Tabela 19 mostra os respectivos valores encontrados para essas constantes a 60, 70, 78 e 85°C, assim como os respectivos coeficientes de regressão (R^2).

Tabela 19: Estimativa da constante da taxa de reação de esterificação em diferentes temperaturas para o modelo PH de 2ª ordem.

Temperatura (°C)	k_1 (l.mol ⁻¹ .h ⁻¹)	k_2 (l.mol ⁻¹ .h ⁻¹)	Equação linear	R ²
60	0,01826	0,009560	$y = 0,1589x + 2,9165$	0,9648
70	0,02732	0,01051	$y = 0,2285x + 2,4262$	0,9844
78	0,05030	0,01167	$y = 0,3749x + 2,1550$	0,9845
85	0,05009	0,01284	$y = 0,4117x + 1,7691$	0,9796

Percebe-se ainda, por meio da Tabela 19, que os valores de k_1 (constante cinética da reação direta) foram bem maiores que k_2 (constante cinética da reação inversa), o que indica o favorecimento da formação de Produtos. Além disso, constata-se que os valores das constantes k_1 e k_2 foram favorecidos pelo aumento da temperatura, sendo as k_1 's mais beneficiadas. Entretanto, o valor de k_1 quando submetida a 85°C (0,05030) não variou muito quando comparado à obtida a 78°C (0,05009). Isso pode ter ocorrido pelo fato do refluxo do etanol não ser tão eficiente, pois a temperatura de ebulição deste componente é 78°C, o que contribui para uma possível variação do regime da reação quando submetido a temperaturas superiores a esta, visto que pode está ocorrendo uma maior concentração de etanol na fase vapor.

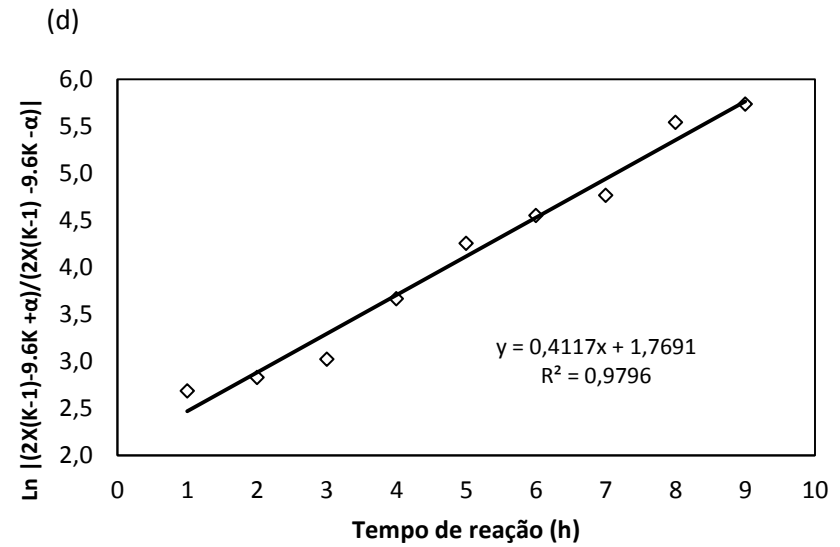
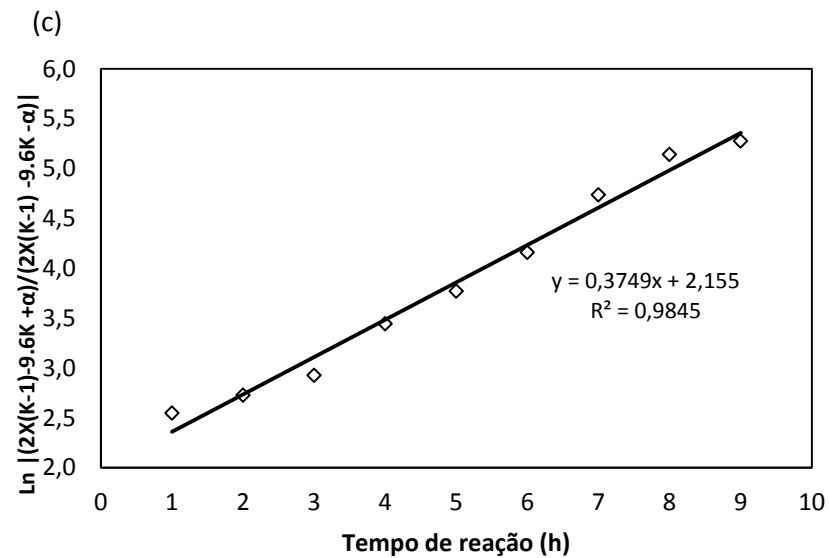
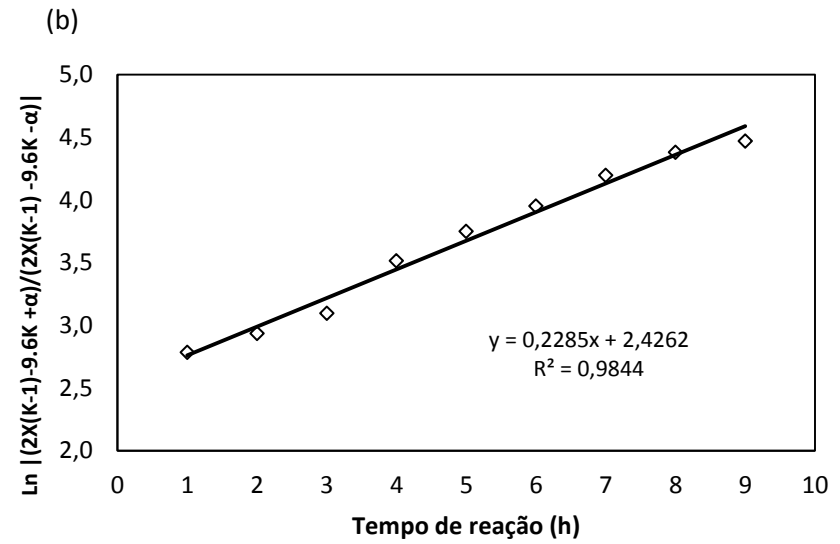
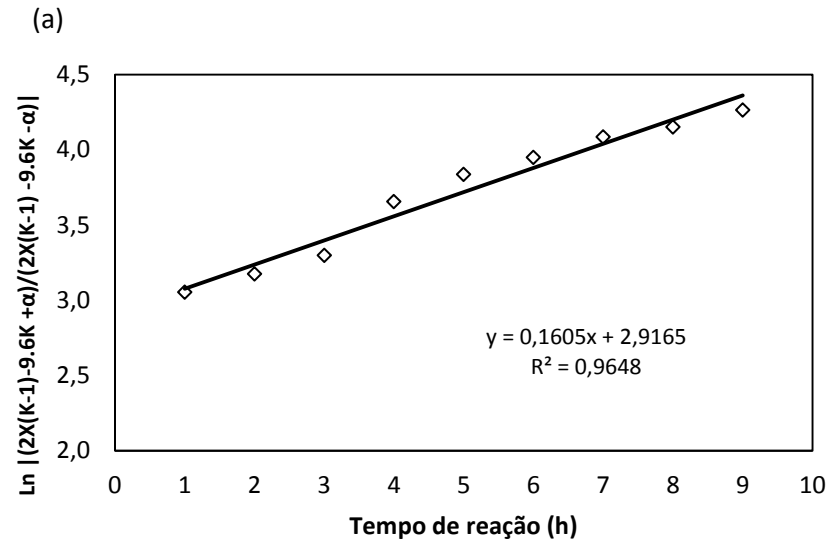


Figura 49: Determinação das constantes cinéticas (k_1 e k_2) por meio do modelo PH de 2ª ordem sob as temperaturas de a) 60, b) 70, c) 78 e d) 85°C.

Os valores das constantes da taxa de reação permitiram avaliar se o modelo proposto, previsto pela Equação (64), está de acordo com os valores experimentais. Para isso, a equação de Arrhenius (Equação 31) foi usada. O gráfico que expressou a relação de Arrhenius, exposto na Figura 50, revela um ajuste linear para as reações direta e reversa, indicando que o modelo proposto foi adequado para prever a cinética da reação, assim como a dependência da temperatura. Dado o efeito significativo da temperatura nas constantes de velocidade da reação, a correlação entre temperatura e k foi usada para determinar a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A) das reações direta e reversa. Os valores encontrados para a reação direta foram: $E_a = 44,0$ kJ/mol e $A = 1,5 \times 10^5$, já para a reação indireta equivaleram: $E_a' = 11,72$ kJ/mol e $A' = 0,65$. As energias de ativação encontradas neste estudo exibiram valores similares ao relatado por MA *et al.* (2017). Esses pesquisadores encontraram $E_a = 46,76$ kJ/mol e $E_a' = 15,56$ kJ/mol na cinética de esterificação do óleo acidificado com metanol, catalisada por resinas sulfonadas de troca catiônicas.

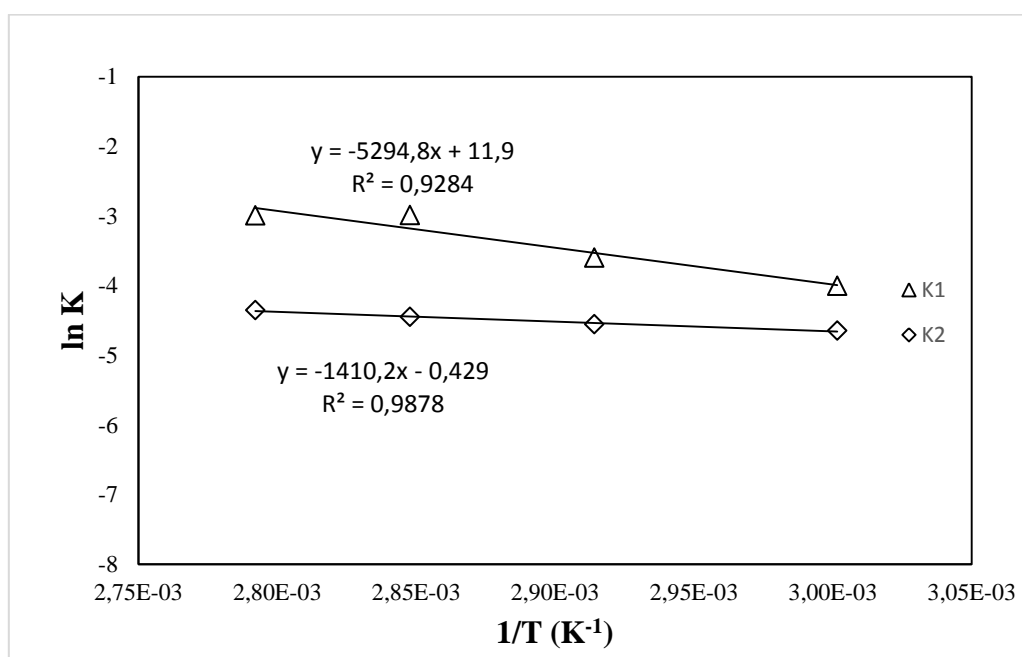


Figura 50: Gráficos de Arrhenius para a reação de esterificação direta e reversa.

Tabela 20: Energia de ativação e fator pré-exponencial para a esterificação de AGL de óleo de macaúba com etanol e resina Purolite CT275.

Constante da taxa de reação	Ea (kJ/mol)	A	R ²
k₁(reação direta)	44,00	1,47×10 ⁵	0,9284
k₂(reação inversa)	11,72	0,65	0,9878

Dessa forma, a taxa da reação cinética seria prevista pela equação 69.

$$r = - \left[1,47 \times 10^5 \exp\left(\frac{44000}{8,314 \times T}\right) \times C_A \times C_B - 0,65 \exp\left(\frac{11720}{8,314 \times T}\right) \times C_C \times C_D \right] \quad (69)$$

O ajuste do modelo de Pseudo-homogêneo de 2^a ordem foi avaliado graficamente por meio da comparação da conversão de AGL (X) previstos pela equação 60 promovida pelo respectivo modelo com os dados experimentais encontrados nas temperaturas de 60, 70, 78, 85°C (Figura 51). Avaliou-se o modelo ao longo de 9h de tempo de reação (t). Ressalta-se que para a previsão dos dados as temperaturas foram convertidas em Kelvin.

$$x = \left(\frac{9,6K (1 - e^{k_2 \alpha t + c}) - \alpha (1 + e^{k_2 \alpha t + c})}{2 \times (K - 1)(1 - e^{k_2 \alpha t + c})} \right) \times 100 \quad (70)$$

Em que, $\alpha = \sqrt{57,76K^2 + 34,4K}$, $K = \frac{k_1}{k_2}$, $k_1 = 1,47 \times 10^5 \exp\left(\frac{44.000}{8,314 \times T}\right)$; $k_2 = 0,65 \exp\left(\frac{11.720}{8,314 \times T}\right)$

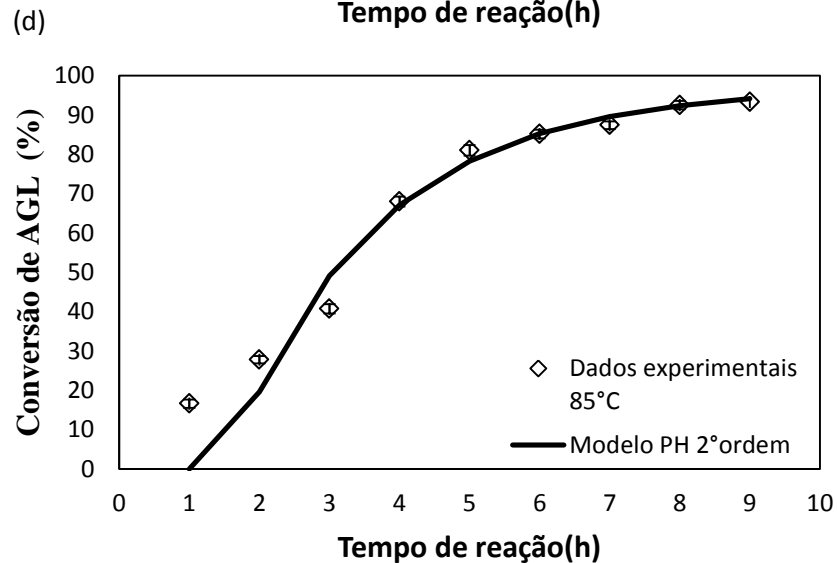
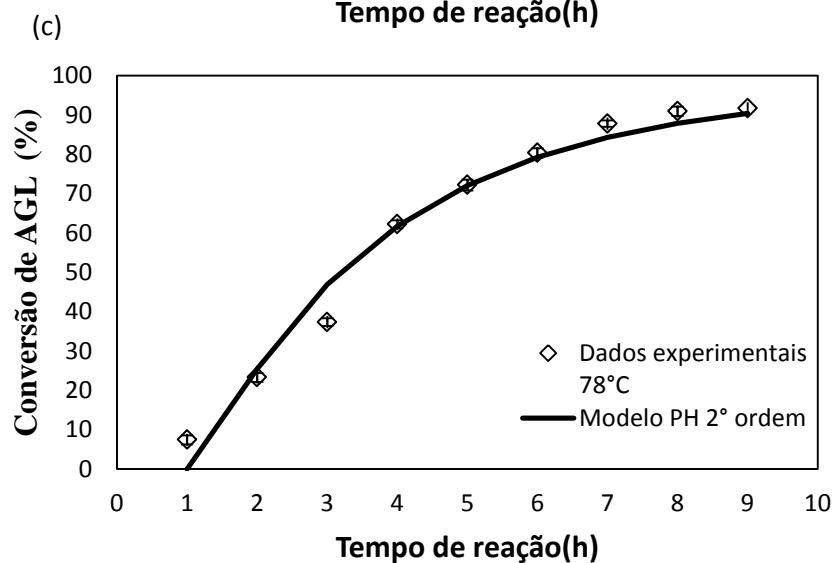
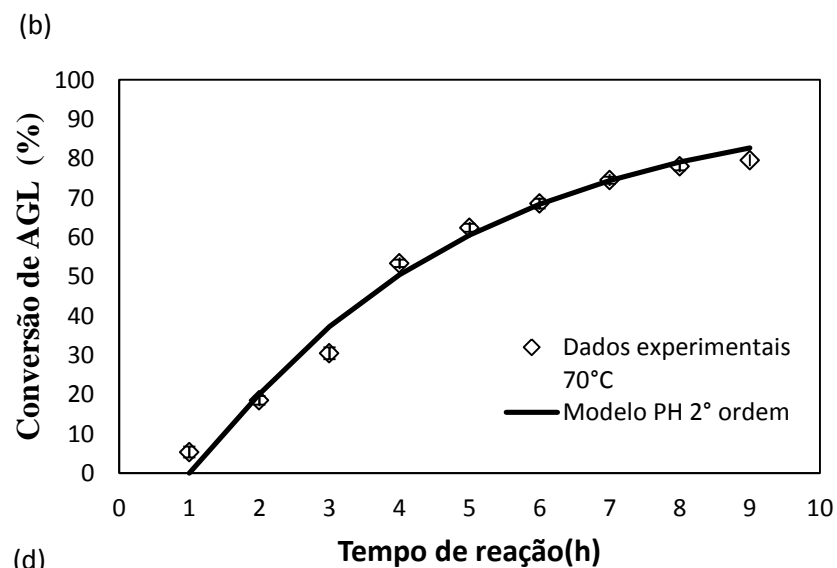
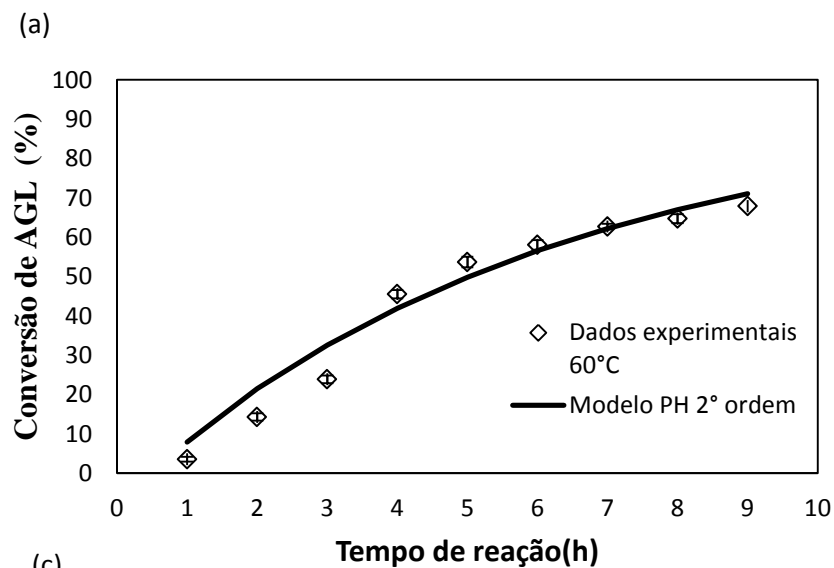


Figura 51: Comparação entre dados preditos pelo modelo Pseudo-homogêneo (PH) de 2ª ordem e os dados experimentais para conversão de ácidos graxos livres a a) 60, b) 70, c) 78 e d) 80 °C.

A capacidade preditiva do modelo Pseudo-homogêneo de 2ª ordem foi avaliada por um erro quadrático médio (RSM, *Root mean square*), o qual aceita uma faixa menor que 10 para um bom ajuste do modelo. Os dados experimentais foram reproduzidos com RSM menor que 6 (os valores de RSM foram 4,6; 3,4; 4,4 e 6,4 a temperaturas de 60, 70, 78 e 85°C, respectivamente). Dessa forma, ratifica-se a consistência do modelo cinético proposto com os resultados do experimento. Além disso, o valor de E_a maior que 25kJ/mol fortalece a hipótese do modelo PH de 2ª ordem: a cinética da reação ser controlada unicamente, nas primeiras 9h, pela reação que ocorre na superfície catalítica, não limitada por difusão interna e pela transferência de massa externa (KONWAR *et al.*, 2016; GURAV *et al.*, 2014).

KONWAR *et al.* (2016) também propuseram um modelo cinético pseudo-homogêneo de segunda ordem que explica os resultados experimentais obtidos para a esterificação de óleos ácidos sobre um catalisador de carbono sulfonado mesoporoso (diâmetro médio do poro equivalente a 4,1 nm) sob agitação 1400 rpm com 98% de precisão. Eles avaliaram os parâmetros cinéticos por análise de regressão e encontraram $E_a > 25$ kJ/mol, e disseram que essa condição confirma que as etapas da reação foram cineticamente controladas e não limitadas por difusão interna ou por transferência externa de massa. GURAV *et al.* (2014) também reportaram modelo semelhante utilizando ácido dodecatungstofosfórico suportado em montmorilonite k10 e utilizaram a definição $E_a > 25$ kJ/mol para dizer que seu sistema estava livre das limitações de transferências de massas. Desse modo, os trabalhos reportados na literatura também sustentam a hipótese da cinética da reação das esterificação dos AGL presente no óleo ácido de macaúba, etanol e resina Purolite CT275 (diâmetro médio do poro equivalente a 60 a 75 nm) pode ser descrita pelo modelo Pseudo-homogêneo de 2ª ordem.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO E CATALISADOR

1. INTRODUÇÃO

A caracterização dos produtos e catalisador é fundamental para se obter um maior conhecimento acerca de suas propriedades e potenciais. A avaliação dessas características podem auxiliar no projeto e dimensionamento de equipamentos, modelagem e tecnologia de simulação, otimização e controle de processos (GARCÍA *et al.*, 2013). A caracterização do catalisador é de fundamental interesse, visto que avalia a viabilidade que a resina possui para ser utilizada em processos industriais.

O teste de reutilização da resina verifica as possibilidades de várias reutilizações da resina antes da desativação, assim como avaliação da estabilidade térmica, resistência mecânica e a resistência ao desgaste por fricção da resina ao longo de seu uso. Neste teste analisam-se as eficiências de conversão da resina ao longo de vários ciclos de utilização.

Os testes de capacidade de troca iônica (IEC, *ion exchange capacity*) são realizados para determinar se alguns sítios ácidos foram perdidos no decorrer da reutilização da resina. A capacidade da resina é determinada pela substituição dos íons originalmente presentes nos sítios ativos da resina por outros íons semelhantes, a fim de se ter o íon original na resina em solução passível de ser analisada. No caso de resinas catiônicas, com contra íons ácidos (H^+) pode-se determinar a capacidade da resina por retrotitulação. Esse procedimento consiste em colocar uma quantidade em excesso de hidróxido de sódio, substituindo os íons H^+ presentes nos sítios ativos por espécies catiônicas como o Na^+ presente no hidróxido de sódio. Quando ocorre a troca catiônica do H^+ pelo Na^+ do padrão (essa troca é possível devido a maior reatividade de Na^+ quando comparado com H^+) o H^+ é transferido para a solução e reage com os íons OH^- da base numa reação de neutralização. O hidróxido de sódio que não reagiu é titulado com padrão ácido. E por diferença determina-se a capacidade de troca de cátions da resina.

A microscopia eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica muito disseminada quando se analisa materiais. Ela é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. As imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para observar a estrutura superficial de um dado material. Além de avaliar os aspectos topográficos, essa técnica também é útil para verificar a composição e outras características que compõem as amostras. Dessa forma, essa técnica seria de grande importância na avaliação dos possíveis danos físicos causados a resina macroporosa pelas condições de operação do processo.

2. METODOLOGIA

2.1. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO

A caracterização do produto obtido pelo método proposto foi executada no Laboratório de Ensaio de Combustíveis da UFMG- Campus Pampulha, em duplicata. A caracterização dos ésteres etílicos foi feita por cromatografia gasosa (Shimadzu) equipada com detector de ionização de chama (GC-FID). Utilizou-se a coluna capilar (DB-Wax, 30 m 0,25 mm d.i., 0,25 μ m, J&W Scientific). O programa de temperatura da coluna procedeu como se segue: temperatura inicial de 60°C mantida constante por 2 min, posterior aquecimento para 200°C a uma taxa de 10°C/min durante 14 min, depois aquecida a 240°C e mantida nessa temperatura por 7 min. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão de 1,53 mL/min, com razão de separação de 1:60. A temperatura do injetor e do detector foi ajustada para 260 °C. Os ésteres etílicos de ácidos graxos livres foram identificados nos cromatogramas por meio da comparação dos tempos de retenção das misturas padrões (Supelco37). A composição dos estéres (% em massa) foi calculada com base na relação da área do pico integrada.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Realizou-se a caracterização do catalisador por meio das análises de eficiência catalítica ao longo de dez ciclos de utilização, capacidade de troca e análise MEV. As duas primeiras foram realizadas nos laboratórios de Termodinâmica aplicada a processos e

Ensaio de Combustíveis e a última análise foi executada no Centro de Microscopia da UFMG, todos situados no Campus Pampulha da UFMG.

A capacidade de reutilização da resina Purolite CT275 foi avaliada por meio de um experimento que consistiu realizar dez bateladas consecutivas. As condições estabelecidas foram: 30 g de óleo de macaúba, 30,4% m/m de resina, razão molar etanol:óleo 8,6:1, à 85°C, agitação de 750 rpm e 9 horas de reação. Os parâmetros do processo adotados foram os mesmos em todas as bateladas, sendo que, em cada batelada, foi utilizada a mesma resina da batelada anterior sem nenhum procedimento intermediário de regeneração ou lavagem da resina. A eficiência da capacidade catalítica da resina foi acompanhada por meio da determinação da conversão de ácidos graxos livres determinados pela metodologia descrita no capítulo 2.

Neste trabalho, os testes da capacidade de troca iônica do material foram adaptados do método descrito para determinação da capacidade de troca catiônica por ROHM e HASS COMPANY (1993). As amostras que foram analisadas por esse teste foram as da resina com condicionamento, com 1 ciclo de uso, 5 ciclos e com 10 ciclos de uso. Para o teste, pesou-se cerca de 0,5 g da amostra em um Erlenmeyer e, posteriormente, adicionou-se 100 mL de solução 0,1 N de hidróxido de sódio com 5% m/m de NaCl na amostra, a qual foi agitada manualmente e deixada em repouso por 12 horas. Depois, transferiram-se alíquotas de 15 mL da solução para erlenmeyers, que foram submetidos a titulação com HCl (0,1N) e fenolftaleína como indicador ácido-base, para determinação do hidróxido de sódio em excesso. Assim, por balanço de massa das quantidades de NaOH na solução inicial e na final, obtém-se a capacidade da resina. A equação 71 apresenta como foi realizado o cálculo.

$$\text{Capacidade de troca catiônica} = \frac{(100 \times C_{NaOH}) - \frac{100}{15} (mL_{HCl} \times C_{NaOH})}{m_{amostra} \times \frac{(\% \text{ teor de sólidos})}{100}} = \frac{meq}{g_{Resina\ seca}} \quad (71)$$

Em que, C_{NaOH} e C_{HCl} são as concentração em Normal do NaOH e do HCl, respectivamente; mL_{HCl} é o volume de HCl gasto na titulação, e $m_{amostra}$ é a massa da amostra empregada na análise.

Os possíveis danos físicos ocasionados na resina macroporosa pelo processo foram avaliados por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Três amostras foram avaliadas: R0, resina antes do uso; R1, após um ciclo de uso e R10 após

dez ciclos consecutivos de uso. A análise das amostras foi conduzida no instrumento FEG-Quanta 200 FEI em temperatura ambiente para observar a morfologia da superfície do catalisador (resina Purolite CT-275) antes e após a utilização. O segundo modo normal de elétrons foi usado e a tensão de aceleração foi ajustada para 10 kV. As amostras foram secas a vácuo e a temperatura ambiente, e depois suportadas em uma plataforma de alumínio com auxílio de uma cola de PVA e revestida com ouro para melhorar a condutividade e, conseqüentemente, a resolução da imagem.

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO

Neste estudo, o produto constituído majoritariamente de ésteres etílicos de ácidos graxos da esterificação do óleo da polpa de macaúba foi caracterizado por cromatografia gasosa, como apresentado no cromatograma contido na Figura 52. Essa técnica tem sido amplamente utilizada para a análise de biodiesel devido ao seu alto grau de precisão na quantificação de componentes menores e para determinar a composição de ésteres (OKECHUKWU *et al.*, 2017). A análise mostrou que a presença de éster etílico do ácido palmítico (17,4%), éster etílico do ácido palmitoleico (3,7%), éster etílico do ácido oleico (66,1%) e éster etílico do ácido linoléico (10,7%) foram os ésteres etílicos que predominam a composição do biodiesel (Tabela 21). O resultado estava de acordo com as composições de ácidos graxos do óleo original (óleo ácido de polpa de macaúba, exposto na Tabela 9- Capítulo 2), em que o ácido oleico, ácido palmítico, ácido linoleico e ácido palmitoleico eram os ácidos graxos livres presentes em maiores concentração.

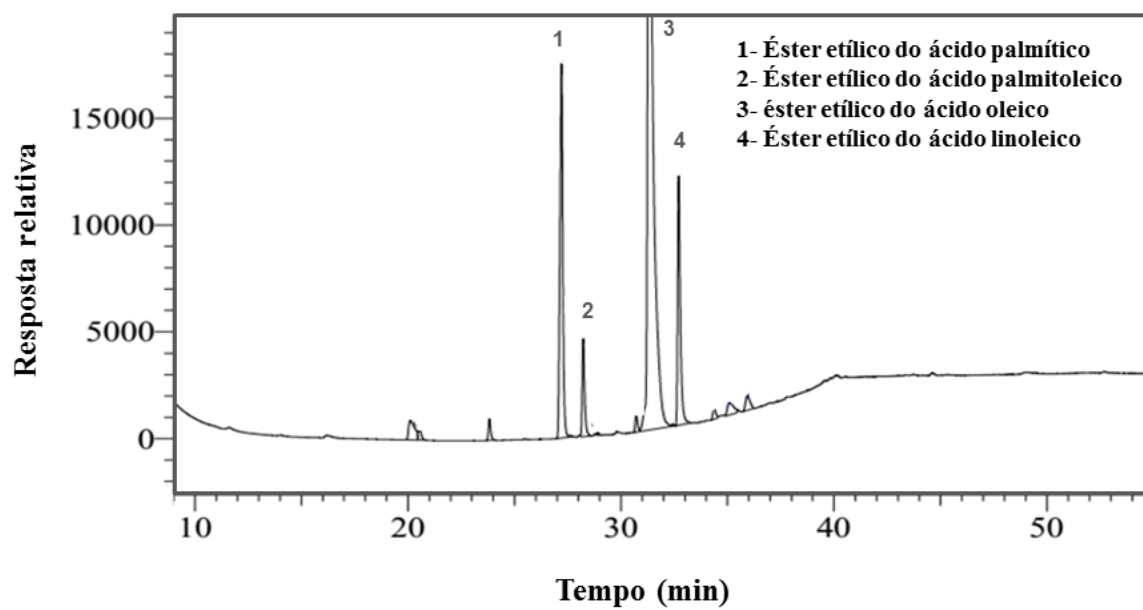


Figura 52: Cromatograma GC-FID dos ésteres obtidos depois da conversão catalítica do óleo da polpa de macaúba em biodiesel.

Tabela 21: Composição dos etil ésteres no produto analisado por GC-FID.

Pico	Derivado do AGL	Componente	Fórmula	Composição (%)
1	C16:0	Éster etílico do ácido palmítico	$C_{18}H_{36}O_2$	17,4± 0,6
2	C16:1	Éster etílico do ácido palmitoleico	$C_{18}H_{34}O_2$	3,7± 0,3
3	C18:1	Éster etílico do ácido oleico	$C_{20}H_{38}O_2$	66,1± 0,5
4	C18:2	Éster etílico do ácido linoleico	$C_{20}H_{36}O_2$	10,7± 0,5
		Outros ésteres		2,1±0,4

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

A resina Purolite CT275 foi empregada na esterificação durante dez ciclos e os resultados foram mostrados na Figura 53. Verificou-se que a resina Purolite CT275 mostrou boa atividade catalítica na primeira corrida, com 93% de conversão e manteve uma conversão acima de 87% até a sexta batelada, ocorrendo uma desativação um pouco maior após a sétima corrida chegando a conversões de 83%, após a decima corrida a

conversão caiu para 79%, que ainda é considerado uma boa eficiência no caso de resinas. Dessa forma, percebe-se que o catalisador mostrou atividade catalítica adequada, em que 85% de seu desempenho foram mantidos mesmo após dez ciclos de reação.

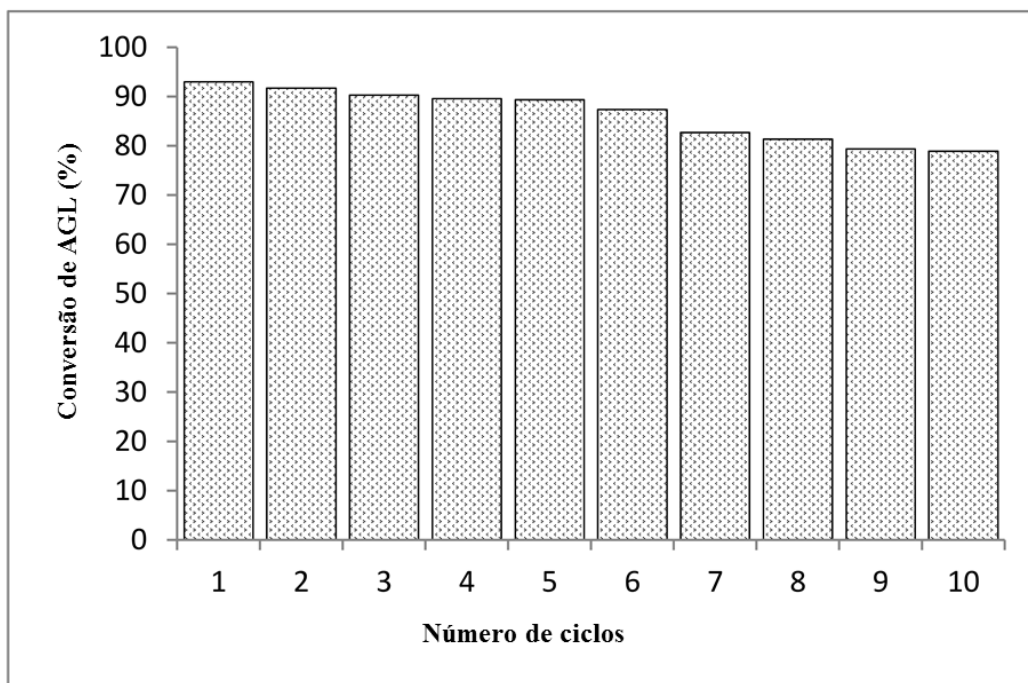


Figura 53: Avaliação da reutilização da resina Purolite CT275 em 10 ciclos de uso.

A principal razão para a diminuição da conversão ao longo do ciclo pode ser explicada pela perda de resina por quebra devido à agitação magnética prolongada e pela possível hidrólise do grupo sulfônico na água, diminuindo os sítios ativos e a capacidade de troca iônica. No experimento subsequente, a conversão diminuiu ligeiramente, o que pode resultar da hidrólise do grupo sulfônico. A saturação dos sítios com a água produzida na esterificação pode ser outra razão para a diminuição da conversão empregando a resina Purolite CT275.

Para avaliar a perda dos sítios catalíticos determinou-se a capacidade de troca iônica (IEC, *Ion exchange capacity*). Na Tabela 21, são mostrados os resultados para a resina Purolite CT275 não utilizada (R0), para a resina após um ciclo (R1), após cinco ciclos (R5) e para a resina após dez ciclos de uso (R10). Nenhuma mudança significativa de capacidade de troca iônica pode ser detectada após o primeiro ciclo de uso, mantendo-se 5,2 meq/g, mesma capacidade da resina antes do uso. Após cinco ciclos de uso, os catalisadores reutilizados apresentaram uma diminuição do valor de IEC de 5,2 para 4,9 meq/g, e depois de dez ciclos caiu para 4,5 meq/g. Esse resultado está consistente com os testes da avaliação da eficiência catalítica, medida em conversão de AGL e ratifica a

hipótese de que a pequena variação na conversão está relacionada com a perda de diminutas partes dos sítios ativos da resina.

Tabela 22: Variação da capacidade de troca iônica ao longo de 10 ciclos de reuso do catalisador.

Amostra	IEC (meq/g)
R0	$5,2 \pm 0,1$
R1	$5,2 \pm 0,1$
R5	$4,9 \pm 0,1$
R10	$4,5 \pm 0,2$

Realizou-se a análise de microscopia eletrônica por varredura (MEV) para avaliar se a eficiência de conversão da resina foi perdida por significativos danos na superfície da resina. As imagens da análise por MEV apresentadas nas Figuras 54 comparam os catalisadores antes de usar (R0), após um ciclo de uso (R1) e gastos após dez ciclos consecutivos de uso (R10). As Figuras 54a e 54b exibem a morfologia da amostra R0 com superfícies lisas, as Figuras 54c e 54d expõem a amostra R1 cujas superfícies não apresentaram significativas mudanças, e as Figuras 54e e 54f mostram a morfologia da amostra R10, que apresentaram pequenas fissuras em sua superfície. Essa leve alteração da superfície da resina Purolite CT275 após dez ciclos consecutivos ocorreu, provavelmente, devido à agitação magnética prolongada e contribuiu na diminuição da conversão de ácidos graxos livres. No entanto, a diminuição na conversão de AGL é pequena e o catalisador pode ser reutilizado repetidamente sem perda significativa de atividade na esterificação.

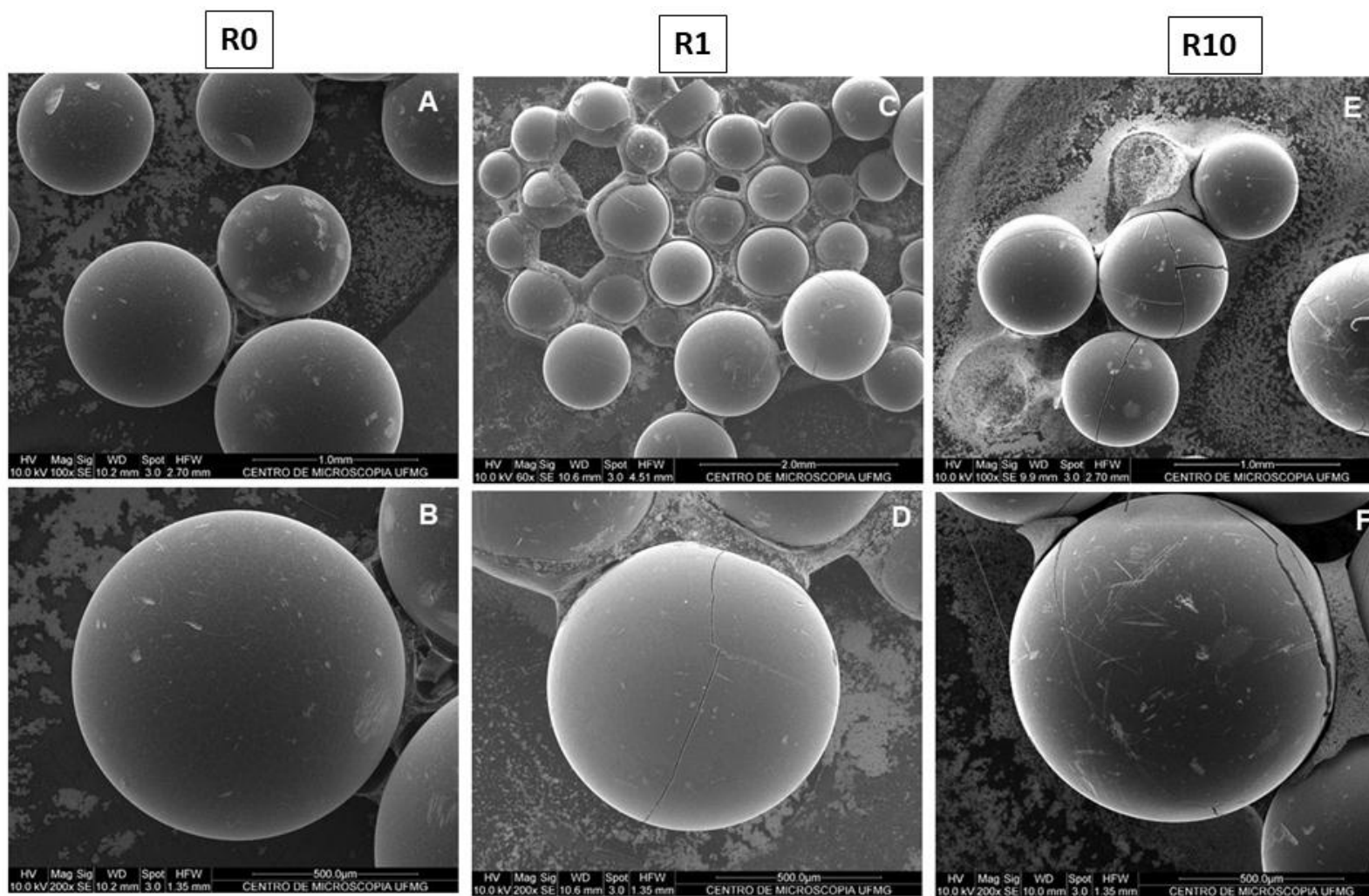


Figura 54: Micrografias da análise de microscopia eletrônica de varredura do catalisador Purolite CT275 em (a) (b) R0 com aumento de 100 e 200, (c) (d) R1 com aumento de 60 e 200 e (e) (f) com ampliação 100 e 200, respectivamente.

Assim, a análise de MEV indica que a morfologia do catalisador é ligeiramente alterada após a reutilização. Entretanto, ratifica-se que a resina Purolite CT275 mantém sua estabilidade após a reutilização sem qualquer tratamento adicional, o que é uma vantagem fundamental para tornar esses catalisadores aplicáveis nas indústrias do setor de energia. Isso é possível devido a sua estrutura química de poliestireno com ligações cruzadas de DVB, confere a resina alta resistência mecânica e uma alta estabilidade térmica resultando em uma vida útil mais longa. Outra vantagem é que seu uso corrobora para um processo viável e sustentável.

CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

FUTURAS

Percebe-se que a produção de biodiesel a partir da *Acrocomia aculeata* no Brasil tem boas perspectivas, não apenas pelo seu alto rendimento de óleo por hectare e propriedades estruturais, mas pelo potencial que o país apresenta em promover o cultivo comercial de *Acrocomia aculeata*, o que corrobora para o desenvolvimento da agricultura familiar e das regiões mais pobres do país. Embora o óleo de macaúba apresente alto teor de acidez, esse trabalho conseguiu desenvolver um processo alternativo para que o utilizasse na síntese de ésteres etílicos. Para tanto, testaram-se resinas de troca iônica macroporosas de poliestireno-DVB: Amberlyst A26 OH, Resina Purolite A 500/2788 e Purolite CT275 como catalisadores sólidos num sistema constituído por um reator em batelada com adição de óleo de macaúba e etanol. Dentre as resinas avaliadas, a Purolite CT275 revelou atividade catalítica superior, provavelmente, devido ao seu maior diâmetro de poro e sua maior capacidade de troca iônica ocasionada pela ampla quantidade de grupo sulfônico presentes em seus sítios catalíticos. Dessa forma, essa resina foi selecionada para prosseguir com a exploração e otimização do processo.

Investigou-se a influência das variáveis no sistema por meio do Planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{4-1} , com réplica no ponto central, um total de 12 ensaios, nessa etapa obtiveram-se conversões de AGL de até 74%. As variáveis fixas foram: tipo de catalisador (Purolite CT275); tipo de álcool (etanol); tipo e quantidade de óleo da polpa de macaúba de alta acidez (80,6 % em massa). Os parâmetros investigados: razão molar etanol:óleo (6:1 a 20:1); agitação (500 a 1000 rpm); concentração do catalisador (10 a 30 % m/m) e temperatura do fluido de aquecimento (70 a 90°C) apresentaram influência significativa no sistema estudado, nessa ordem. Os três últimos parâmetros exibiram efeito positivo no aumento da conversão de AGL, entretanto, o primeiro, razão molar do etanol:óleo, apresentou melhor resposta para aumentar o rendimento da reação de esterificação no menor nível. Constatou-se que a razão molar do etanol:óleo foi a variável que teve um efeito maior no sistema em seu menor nível, o que, do ponto de vista industrial, é um

resultado vantajoso devido a redução dos custos com a quantidade de álcool na produção de biodiesel.

Otimizou-se o sistema por meio da superfície de resposta obtida pelo CCD. Dois fatores: concentração do catalisador e razão molar etanol:óleo foram avaliados com o auxílio das análises de RSM. As quais revelaram uma conversão máxima de AGL prevista de 83 % na região ótima do processo: 90 °C, 1000 rpm, carga de catalisador de 30,4% em massa e proporção molar de etanol: óleo a 8,6:1; e 5 horas de tempo de reação. O modelo de segunda ordem proposto foi analisado pela ANOVA e apresentou uma precisão de 94%, o que indica uma boa descrição do sistema pelo modelo, além do mais, validou-se o mesmo por meio da aplicação das condições encontradas. A conversão AGL experimental atingiu um valor alto de desempenho correspondendo a 81 %. O erro relativo entre a conversão prevista e experimental foi de 2,6%, demonstrando a boa precisão do modelo empírico para descrever o sistema.

A conversão encontrada na etapa de otimização poderia ser aumentada com a aplicação de outras variáveis como: tempo de reação e alteração da configuração dos reatores. A primeira foi avaliada no estudo cinético cujos resultados atingiram valores médios de conversão de AGL de 93% em 10 horas de reação. Modelos pseudo-homogêneos de primeira e segunda ordem foram testados para descrever o comportamento dos dados experimentais. O processo foi mais bem descrito pelo modelo pseudo-homogêneo em que as reações direta e reversa seguiram cinética de segunda ordem, o qual explicou os resultados experimentais com precisão de 96 a 98%. As constantes de velocidade seguiram a equação de Arrhenius e assim pode-se determinar os parâmetros cinéticos. A atividade catalítica da resina Purolite CT275 resultou em uma energia de ativação muito alta ($E_a=44$ kJ/mol), o que corrobora para a hipótese suportada pelo modelo: cinética da reação ser controlada unicamente, nas primeiras 9h, pela reação que ocorre na superfície catalítica, não limitada por difusão interna e pela transferência de massa externa.

A caracterização do catalisador, por meio das análises de eficiência catalítica, IEC e MEV, revelou que o catalisador é estruturalmente e cataliticamente estável após 10 ciclos de reação, mesmo sem qualquer tratamento adicional entre os ciclos. A atividade catalítica manteve-se com 85% de seu desempenho, a capacidade de troca iônica com 87% e a análise de MEV constatou que a morfologia do catalisador é ligeiramente alterada após a reutilização. Em vista disso, percebe-se que a resina Purolite CT275 manteve sua

estabilidade no processo, o que é uma vantagem fundamental para tornar esse catalisador aplicável nas indústrias do setor de energia.

Dessa forma, constata-se que o trabalho desenvolvido atingiu seus objetivos, visto que foi possível explorar o potencial do óleo de macaúba na produção de biodiesel e desenvolver um processo alternativo eficiente via catálise heterogênea e rota etílica e prever o comportamento cinético do sistema por meio da modelagem PH de 2ª ordem, a qual pode auxiliar em simulação de processos industriais. Além das vantagens sociais e ambientais em relação às demais fontes de óleo utilizadas para a produção de biodiesel, o óleo de macaúba apresenta alta produtividade, baixa comestibilidade, menores custos e boa conversão de AGL na presença do etanol e catalisador catiônico. O uso do etanol torna-se interessante pela sua cadeia produtiva consolidada no Brasil e o catalisador proposto por diminuir as etapas de lavagem, além disso, ambos corroboram com diminuição dos custos e sustentabilidade do processo. Todas essas características, juntamente com políticas governamentais apropriadas, podem incentivar a indústria a investir no óleo de macaúba como matéria-prima alternativa para o biodiesel e em novas tecnologias, como o método de esterificação via catálise heterogênea proposto por esse trabalho.

Como sugestões para pesquisas futuras para complementar o trabalho desenvolvido e apresentado nesta tese de doutorado sugere-se:

- Purificação do produto.
- Modelagem de um reator de leito fixo para a esterificação dos ácidos graxos livres catalisada por resinas de troca iônica.
- Fazer um escalonamento dos dados otimizados para produção em escala piloto almejando uma produção industrial.
- Realização de estudo da viabilidade econômica de implantação do processo técnico proposto em comparação aos processos tradicionais de produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

AGEITEC- Agência Embrapa de informação e tecnologia. **Matérias primas**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000g8st49lo02wx5ok0u5nfpml6rgyu5.html> Acesso: 25 de maio de 2017.

ALEGRÍA, A; CUELLAR, J. **Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by 4-dodecylbenzenesulfonic acid**. Appl. Catal. B Environ., v. 179, p. 530–541, 2015.

ALEGRIA, Ricardo José Martins Ramos. **Estudo de transferência de massa intraparticular entre resinas de permuta iônica e aminoácidos**. Dissertação (Mestre em Mestrado em Processo Químicos e Biológicos) - Instituto Superior de Engenharia de Coimbra. Coimbra- Portugal, p. 116. 2012.

ALTAMIRANO, C. A. A.; YOKOYAMA, L.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F. **Ethyl or methyl route to soybean biodiesel? Tracking environmental answers through life cycle assessment**. Applied Energy, v. 184, p. 1246–1263, 2016.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. Publicado em 16 de agosto de 2016 Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso: 14 de março de 2017.

ANUAR, M. R.,; ABDULLAH, A. Z. **Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: A critical review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 58, p. 208–223, 2016.

AOCS, Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. **AOCS Method Ce 1-62: Fatty Acid Composition by Gas Chromatography** (2005).

AOCS, Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. **AOCS Method Cd 3-63: Acid Value of Fats and Oils** (2009).

ARAÚJO, M. R. G.; JÚNIOR, A. F. M.; MENEZES, E. V.; BRANDÃO, M.M; COTA, D. A. O.; ROYO, V. A.; VIEIRA, F.A. Fine-scale spatial genetic structure and gene flow in *Acrocomia aculeata* (Arecaceae): Analysis in an overlapping generation. Biochemical Systematics and Ecology, v. 71, p.147-154, 2017.

ASTM, American Society for Testing and Materials. **ASTM method D4176: Standard Test Method for Free Water and Particulate Contamination in Distillate Fuels** (2014).

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; BADRUDDIN, I. A.; FAYAZ, H. **Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 18, p. 211-245, 2013.

BASSO, R. C.; MIYAKE, F. H.; ALMEIDA, H. J.; BATISTA, M. E. A. C. **Liquid–liquid equilibrium data and thermodynamic modeling, at T/K = 298.2, in the washing step of ethyl biodiesel production from crambe, fodder radish and macaúba pulp oils**. Fuel, v. 117, p. 590-597, 2014.

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, v. 21, p. 411-420, 2013.

BIODIESEL BR. **As desvantagens do biodiesel**. Publicado em setembro de 2006. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/blog/vedana/2006/biodiesel-desvantagens> Acesso: 24 de maio de 2017.

BOLINA, Iara Camila de Almeida. **Extração e fracionamento de fibras alimentares por rota química e enzimática dos farelos de polpa e amêndoa de Macaúba**. Dissertação (mestrado)- Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia química, Belo Horizonte - MG, 140 p., 2017.

BORBA, Carlos Eduardo. **Estudo do processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina amberlite IR 120**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, Campinas - SP, 179 p., 2009.

BRASIL, **Introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**. Legislação Federal, nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.

BRESSANI, A. P.; GARCIA, K. C.; HIRATA, D. B.; MENDES, A. A. **Production of alkyl esters from macaw palm oil by a sequential hydrolysis/esterification process using heterogeneous biocatalysts: optimization by response surface methodology**. Bioprocess Biosyst Eng., v. 38, n. 2, p. 287-297, 2015.

CALLEGARI, Fabricio Costa. **Desenvolvimento e avaliação físico-química e microbiológica de cosméticos para a pele humana contendo óleos de Macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart.)**. Dissertação (mestrado)- Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia química, Belo Horizonte-MG, 105 p., 2015.

CALVIN, K.; BOND-LAMBERTY, B.; CLARKE, L.; EDMONDS, J.; EOM, J.; HARTIN, C.; KIM, S.; KYLE, P.; LINK, R.; MOSS, R.; MCJEON, H.; PATEL, P.; SMITH, S.; WALDHOF, S.; WISE, M. **The SSP4: A world of deepening inequality**. Glob. Environ. Chang., v. 42, p. 284–296, 2017.

CARDOSO, A.; LAVIOLA, B. G.; SANTOS, G.S.; SOUSA, H. U.; OLIVEIRA, H. B.; VERAS, L. C.; CIANNELLA, R.; FAVARO, S. P. **Opportunities and challenges for sustainable production of *A. aculeata* through agroforestry systems**. Industrial Crops and Products, 2017.

CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. D.; SILVA, P. R.; ROSA, T. S.; MOURA, N. M. L.; SANTOS, B. C. P.; CARVALHO, D. B.; SOUSA, J. S.; CARVALHINHO, M. T. J. E.; CASTRO, A. M.; FREIRE, D. M. G. **Methods to prevent acidification of Macaúba (*Acrocomia aculeata*) fruit pulp oil : A promising oil for producing biodiesel**. Ind. Crop. Prod., v. 77, p. 703–707, 2015.

CÉSAR, A. D. S.; ALMEIDA, F. D. A.; DE SOUZA, R. P.; SILVA, G. C.; ATABANI, A. E. **The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil**. Renew. Sustain. Energy Rev., v. 49, p. 1213–1220, 2015.

CHENG, Y.; FENG, Y.; REN, Y.; LIU, X.; GAO, A.; HE, B.; YAN, F.; LI, J. **Comprehensive kinetic studies of acidic oil continuous esterification by cation-exchange resin in fixed bed reactors**. Bioresource Technology, v. 113, p. 65–72, 2012.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 3 ed., Prentice Hall: Upper Saddle River, New Jersey, 2002.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J.W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003.

CICONINI, Gabrielly. **Caracterização de frutos e óleo de polpa de macaúba dos biomas Cerrado e Pantanal do estado de Mato Grosso do Sul, Brasil**. Dissertação (mestrado em biotecnologia) – Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, 150p. 2012.

CICONINI, G.; FAVARO, S. P.; ROSCOE, R.; MIRANDA, C. H. B.; TAPETI, C. F.; MIYAHIRA, M. A. M.; BEARARI, L. ; GALVANI, F.; BORSATO, A. V; COLNAGO, L. A; NAKA, M. H. **Biometry and oil contents of *Acrocomia aculeata* fruits from the Cerrados and Pantanal biomes in Mato Grosso do Sul**. Ind. Crop. Prod.,v. 45,p. 208–214, 2013.

CNPE, Conselho Nacional de Política Energética. **Estabelece a adição obrigatória, em volume, de dez por cento de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final**. Resolução N° 23 de 9 de novembro de 2017.

CO, C. E. T.; TAN, M. C.; DIAMANTE, J. A. R.; YAN, L. R. C.; TAN, Y. R. R.; RAZON, L. F. **Internal mass-transfer limitations on the transesterification of coconut oil using an anionic ion exchange resin in a packed bed reactor**. Catalysis Today, v. 174, p. 54–58, 2011.

COLOMBO, C. A.; BERTON, L. H. C.; FILHO, J. A.; CARVALHO, C. R. L.; HERNANDEZ, B. G. D.; SIQUEIRA, W. J. **Macaúba: múltipla e sustentável**. Boletim técnico- informativo do instituto agrônômico- ISS 0365-2726. 2016. Publicado em 21 de jun de 2016. Disponível em <http://oagronomico.iac.sp.gov.br/?p=21>. Acesso: 26 de junho de 2017.

COLONELLI, T. A. S.; SILVA, C. **Esterificação Heterogênea dos Ácidos Graxos Livres do Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) em Etanol**. Semina: Ciência exatas e tecnológicas, v. 35, n. 1, p. 25-38, 2014.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; RAMOS, L. P. **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel)**. Química Nova, v. 34, n. 3, p. 477–86, 2011.

CORSINI, M. S.; JORGE, N.; MIGUEL, A. M. R.O.; VICENTE, E. **Fatty acid profile and evaluation of alteration of frying oils**. Química Nova, v.31, n.5, p.956-961, 2008.

CREN, Érika Cristina. **Processamento de soluções graxas em resina de troca iônica**. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas- SP, 401 p., 2009.

CREN, Érika Cristina. **Recuperação de ácidos graxos livres em resina de troca iônica**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas- SP, 160 p., 2005.

CSERNICA, S. N.; JAMES, T. **Simple and Efficient method for the analysis of transesterification reaction mixtures for biodiesel production by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography**. Energy & Fuels, v. 24, p. 6131–41, 2010.

De SOUSA, N. D.; ELLETT, C.J.; GILBERT, M.; WRIGHT, A. D. **Use of Chemometrics to optimize the operation of an ion source.** Anal. Chem., v. 80, n. 3, p. 873–877, 2008.

DHARMA, S.; MASJUKI, H. H.; ONG, H. C.; SEBAYANG, A. H.; SILITONGA, A. S.; KUSUMO, F.; MAHLIA, T. M. I. **Optimization of biodiesel production process for mixed *Jatropha curcas*-*Ceiba pentandra* biodiesel using response surface methodology.** Energy Convers. Manag., v.115 p. 178–190, 2016.

DOMICIANO, G. P.; ALVES, A. A.; LAVIOLA, B.G.; DA CONCEIÇÃO, L. D. H. C. S. **Parâmetros genéticos e diversidade em progênies de Macaúba com base em características morfológicas e fisiológicas.** Ciência Rural, v. 45, n. 9, 2015.

DOMINGUES, M. S.; BERMANN, C. **O arco de desflorestamento na Amazônia: da pecuária à soja.** Ambient. soc., v. 15, n. 2, 2012.

DONÁ, G.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C.; CASTILHOS, F. **Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor** Original Research Article. Fuel Processing Technology, v. 106, p. 605-610, 2013.

EMATER-MG, Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do estado de Minas Gerais. **Coco macaúba garante renda a mais de 400 famílias no norte do estado.** Publicado em 30 de março de 2017. Disponível em: http://www.emater.mg.gov.br/portal.cgi?flagweb=novosite_pagina_interna&id=20530 Acesso: 18 de maio de 2017.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Macaúba no mercado de bioenergia.** Vivian Chies, publicado em 14 de agosto de 2012. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2012/agosto/3a-semana/macauba-no-mercado-de-bioenergia/?searchterm=maca%C3%BAba>>. Acesso em: 17 setembro 2016.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética. **Relatório Síntese, ano base 2015.** Balanço Energético Nacional, Rio de Janeiro- RJ, junho de 2016.

EVARISTO, A. B.; GROSSI, J. A. S.; PIMENTEL, L. D.; MELO GOULART, S.; MARTINS, A. D.; SANTOS, V. L.; MOTOIKE, S. **Harvest and post-harvest conditions influencing macaúba (*Acrocomia aculeata*) oil quality attributes.** Industrial Crops and Products, v. 85, p. 63–73, 2016.

FARIAS, Teddy Marques. **Biometria e processamento dos frutos da Macaúba (*Acrocomia sp*) para a produção de óleos.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Química. Belo Horizonte –MG, 108 p., 2010.

FEDOSOV, S. N.; FERNANDES, N. A.; FIRDAUS, M. Y. **Analysis of oil-biodiesel samples by high performance liquid chromatography using the normal phase column of new generation and the evaporative light scattering detector.** J. Chromatogr. A, v. 1326, p. 56–62, 2014.

FENG, Y.; HE, B.; CAO, Y.; LI, J.; LIU, M.; YAN, F.; LIANG, X. **Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst.** Bioresour. Technol., v. 101, p. 1518–1521, 2010.

FERNANDES, F. M.; SILVA, M. S.; LIMA, A. M. F.; ROCHA, A. M.; SOARES, P. M.; KONISHI, F. **Biodiesel no mundo e no Brasil: situação atual e cenários futuros.** In: 10^o Congresso Sobre Geração Distribuída E Energia No Meio Rural, São Paulo: AGRENER. 2015.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. **Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial**. Química Nova, v. 22, n. 5, 1999.

FERREIRA, Marcionila de Oliveira. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão**. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 127 p., 2009.

FLORENT, A.; JEAN-FRANÇOIS, P.; EMILIEN, G.; LAURENT, F.; AURÉLIE, D.; VINCENT, C. **Estimation of kinetic parameters and diffusion coefficients for the transesterification of triolein with methanol on a solid $ZnAl_2O_4$ catalyst**. Chemical Engineering Journal, v. 283, p. 833-845, 2016.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 3 ed., Prentice Hall: Upper Saddle River, New Jersey, 2002.

FOGLER, H. S. **Elementos da Engenharia das reações químicas**, tradução: CALADO, V., Biscaia E. C.; 4 ed., LCT: Rio de Janeiro, 2017.

FONSECA, Fabiana Aparecida. **Extração de óleo residual das tortas de polpa e amêndoa da macaúba (*Acrocomia aculeata*) utilizando como solvente o etanol e isopropanol**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia química, Belo Horizonte - MG, 128p., 2016.

FU, J.; CHEN, L.; PENGMEI, L. V.; YANG, L.; YUAN, Z. **Free fatty acids esterification for biodiesel production using self-synthesized macroporous cation exchange resin as solid acid catalyst**. Fuel, v. 154, p. 1–8, 2015.

GARCÍA, M.; ALBA, J.; GONZALO, A.; SÁNCHEZ, J. L.; ARAUZO, J. **Density of alkyl esters and its mixtures: A comparison and improvement of predictive models**. Fuel, v. 103, p. 232–238, 2013.

GERIS, R.; DOS SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. **Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. Química Nova, v.30, n.5, p.1369–73. 2007.

GOMES, R.; BHANJA, P.; BHAUMIK, A. **Sulfonated porous organic polymer as a highly efficient catalyst for the synthesis of biodiesel at room temperature**. J. Mol. Catal. A Chem., v. 411, p. 110–116, 2016.

GONZÁLEZ-BRAMBILA, M. M.; MONTOYA DE LA FUENTE, J. A.; GONZÁLES--BRAMBILA, O.; LOPEZ-ISUNZA, F. **A heterogeneous biodiesel production kinetic model**. Rev. Mex. Ing. Quim., v. 13, n. 1, p. 311–322, 2014.

GUABIROBA, S.; MEIRELES, R.; SILVA, C. **Value chain analysis of waste cooking oil for biodiesel production: Study case of one oil collection company in Rio de Janeiro – Brazil**. Journal of Cleaner Production, v. 142, p. 3928–3937, 2017.

GURAV, H. R.; NANDIWALE, K. Y.; BOKADEA, V. V. **Pseudo-homogeneous kinetic model for esterification of acetic acid with propanol isomers over dodecatungstophosphoric acid supported on montmorillonite k10**. J. Phys. Org. Chem., v. 27, p. 121–127, 2014.

HE, B.; SHAO, Y.; REN, Y.; LI, J.; CHENG, Y. **Continuous biodiesel production from acidic oil using a combination of cation- and anion-exchange resins**. Fuel Processing Technology, v.130, p. 1-6, 2015.

HINES, A. L.; MADDOX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**; 1 ed., Prentice Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, 1985.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. **Review of biodiesel composition, properties, and specifications**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, n. 1, 2012.

HOLČAPEK, M.; JANDERA, P.; FISCHER, J.; PROKES, B. **Analytical monitoring of the production of biodiesel by high-performance liquid chromatography with various detection methods**. J. Chromatogr. A, v. 858, p. 13–31, 1999.

IHA, O. K.; ALVES, F. C. S. C.; SUAREZ, P. A. Z.; OLIVEIRA, M. B. F.; MENEGHETTI, S. M. P.; SANTOS, B. P. T.; SOLETTI, J. I. **Physicochemical properties of Syagrus coronata and Acrocomia aculeata oils for biofuel production**. Ind. Crop. Prod., v. 62, p. 318–322, 2014.

JAYA, N.; SELVAN, B.K.; VENNISON, S. J. **Synthesis of biodiesel from pongamia oil using heterogeneous ion-exchange resin catalyst**. Ecotoxicol. Environ. Saf., v. 121, p. 3–9, 2015.

JIANG, Y.; LU, J.; SUN, K.; MA, L.; DING, J. **Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies**. Energy Convers. Manag., v. 76, p. 980–985, 2013.

KADAPURE, S. A.; KIRAN, A.; ANANT, J.; DAYANAND, N.; RAHUL, P.; POONAM, K. **Journal of Environmental Chemical Engineering Optimization of conversion of Pongamia pinnata oil with high FFA to biodiesel using novel deep eutectic solvent**. J. Environ. Chem. Eng., v. 5, n. 6, p. 5331–5336, 2017.

KARNJANAKOM, S.; KONGPARAKUL, S.; CHAIYA, C.; REUBROYCHAROENC, P.; GUAND, G.; SAMART, C. **Journal of Environmental Chemical Engineering Biodiesel production from Hevea brasiliensis oil using SO 3 H-MCM-41 catalyst**. Biochem. Pharmacol., v. 4, n. 1, p. 47–55, 2016.

KEIFF, G. S.; SCHEUFELE, F. B.; PASA, T. L. B.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. **Synthesis of ethyl esters from crude macaúba oil (Acrocomia aculeata) for biodiesel production**. Fuel, v.165, n.1, p. 360-366, 2016.

KLUG, Tammila Venzke. **Resinas de troca iônica aplicada na clarificação de xarope para refrigerantes: uma revisão**. Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Ciências e Tecnologia de Alimentos. Curso de Engenharia de Alimentos. Porto Alegre –RS, 52 p., 2011.

KONWAR, L. J.; MÄKI-ARVELA, J. W., P.; KUMAR, N.; MIKKOLA, J. P. **Reaction kinetics with catalyst deactivation in simultaneous esterification and transesterification of acid oils to biodiesel (FAME) over a mesoporous sulphonated carbon catalyst**. Fuel, v.166, p. 1–11, 2016.

KRIEGLER, E.; BAUER, N.; POPP, A.; HUMPENÖDER, F.; LEIMBACH, M.; STRE, J.; BAUMSTARK, L.; LEON, B.; HILAIRE, J.; KLEIN, D.; MOURATIADOU, I.; WEINDL, I.; BERTRAM, C.; DIETRICH, J.; LUDERER, G.; PEHL, M.; PIETZCKER, R.; PIONTEK, F.; LOTZE-CAMPEN, H.; BIEWALD, A. **Fossil-fueled development (SSP5): An energy and resource intensive scenario for the 21st century**. Global Environmental Change, v. 42, p. 297-315, 2017.

- LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V. **O biocombustível no Brasil**. Novos Estudos, v. 78, p.15-21, 2007.
- LEVENSPIEL, Octave. **Chemical reaction engineering Octave Levenspiel**.- 3rd ed. ISBN 0-471-25424-X, 1999. John Wiley & Sons. Printed in the United States of America.
- LI, J.; FU, Y.J.; QU, X.J.; WANG, W. W.; LUO, M.; ZHAO, C.J.; ZU, Y.G. **Biodiesel production from yellow horn (*Xanthoceras sorbifolia*) seed oil using ion exchange resin as heterogeneous catalyst**. Bioresource Technology, v. 108, p. 112-118, 2012.
- LIEU, T.; YUSUP, S.; MONIRUZZAMAN, M. **Kinetic study on microwave-assisted esterification of free fatty acids derived from Ceiba pentandra Seed Oil**. Bioresource Technology, v. 211, p. 248-256, 2016.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, S. R. **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade E Métodos Analíticos**. Química Nova, v. 32, n.6, p. 1596–1608, 2009.
- LUNA, J. F.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise**. Quim. Nova, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
- LUX, S.; WINKLER, T.; BERGER, G.; SIEBENHFER, M. **Kinetic Study of the Heterogeneous Catalytic Esterification of Acetic Acid with Methanol Using Amberlyst 15**. Chemical and biochemical engineering quarterly, v. 29, n. 4, p. 549-557, 2015.
- MA, H.; ADDY, M. M.; ANDERSON, E.; LIU, W.; LIU, Y.; NIE, Y.; CHEN, P.; CHENG, B.; LEI, H.; RUAN, R. **Bioresource Technology A novel process for low-sulfur biodiesel production from scum waste**. Bioresour. Technol., v. 214, p. 826–835, 2016.
- MA, L.; HAN, Y.; SUN, K.; LU, J.; DING, J. **Optimization of acidified oil esterification catalyzed by sulfonated cation exchange resin using response surface methodology**. Energy Convers. Manag., v. 98, p. 46–53, 2015.
- MA, Y.; WANG, Q.; SUN, X.; WU, C.; GAO, Z. **Kinetics studies of biodiesel production from waste cooking oil using FeCl₃-modified resin as heterogeneous catalyst**. Renewable Energy, v. 107, p. 522-530, 2017.
- MACHADO, C. A. C.; ARGANDONA, E. J.S.; HOMEM, G. R.; TOMMASELLIL, M. A. G. **Modelo de viabilização da produção do consórcio: macaúba (*Acrocomia aculeata*) e cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*)**. In: XXX Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Maturidade e desafios da Engenharia de Produção: competitividade das empresas, condições de trabalho, meio ambiente. São Carlos, SP, Brasil, 12 a15 de outubro de 2010.
- MACHADO, W.; FIGUEIREDO, A.; GUIMARÃES, M. F. **Initial development of seedlings of macauba palm (*Acrocomia aculeata*)**. Ind. Crop. Prod., v. 87, p. 14–19, 2016.
- MAHTO, T. K.; JAINB, R.; CHANDRAA, S.; ROYC, D.; MAHTOB, V.; SAHUA, S. K. **Single step synthesis of sulfonic group bearing graphene oxide: A promising carbon nano material for biodiesel production**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, n. 3, p. 2933–2940, 2016.
- MARQUARDT, M.; EIFLER-LIMA, V. L. A. **Síntese orgânica em fase sólida e seus suportes poliméricos mais empregados**. Quím. Nova, v. 24, n.6, p. 846-855, 2001.

MICHELIN, S.; PENHA, F. M.; SYCHOSKI, M. M.; SCHERER, R. P.; TREICHEL, H.; VALÉRIO, A.; LUCCIO, M. D.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J.V. **Kinetics of ultrasound-assisted enzymatic biodiesel production from Macaúba coconut oil.** *Renew. Energy*, v. 76, p. 388–393, 2015.

MILADINOVIC, M. R.; KRSTIC, J. B.; TASIC, M. B.; STAMENKOVIC, O. S.; VELJKOVIC, V. B. **A kinetic study of quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis.** *Chem. Eng. Res. Des.*, v. 92, p. 1740–1752, 2014.

MINAS GERAIS, Lei nº 19.485, de 13 de janeiro de 2011. **Institui a política estadual de incentivo ao cultivo, à extração, à comercialização, ao consumo e à transformação da macaúba e das demais palmeiras oleaginosas - Pró- Macaúba.** Belo Horizonte, 13 de janeiro de 2011.

MMA- Ministério Do Meio Ambiente. **Diagnóstico do Biodiesel no Brasil.** STCP Engenharia de Projetos Ltda. Publicado em 2005. Disponível em: http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_4.pdf. Acesso: Abril de 2017.

MMA, Ministério Do Meio Ambiente. **Caracterização das oleaginosas para produção de biodiesel.** Publicado em 2006. Disponível: <http://www.mma.gov.br/estruturas/sqapnla/arquivos/item5.pdf> Acesso: 25/05/2017.

MME- Ministério de Minas e Energia. **Boletim mensal dos combustíveis renováveis.** Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Combustíveis Renováveis, 29 p. Publicado em 24 de junho de 2016. Disponível em: <http://aprobio.com.br/wp-content/uploads/2016/06/Boletim-DCR-no-100-junho-de-2016.pdf>. Acesso; abril de 2017.

MUTHUKUMARAN, C.; PRANIESH, R.; NAVAMANI, P.; SWATHI, R.; SHARMILA, G.; MANOJ, N. **Process optimization and kinetic modeling of biodiesel production using non-edible Madhuca indica oil.** *Fuel*, v. 195, p. 217–225, 2017.

NAJDANOVIC-VISAK, V.; LEE, F. Y.; TAVARES, M. T.; ARMSTRONG, A. **Kinetics of extraction and in situ transesterification of oils from spent coffee grounds.** *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 5, p. 2611–2616, 2017.

NASCIMENTO, R.F.; MARIANO, R. G. B.; BRIGIDA, A. I. S.; ROCHA-LEÃO, M. H.; FREITAS, S. P. **Produção de biodiesel a partir do óleo ácido de macaúba usando lipase imobilizada em fibra de coco.** *RQI*, v. 1, p. 1-5, 2010.

NASIR, N. F.; DAUD, W. R. W.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKOB, Z. **Process system engineering in biodiesel production: A review.** *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v. 22, p. 631–639, 2013.

NAVARRO-DÍAZ, H. J.; GONZALEZ, S. L.; IRIGARAY, B.; VIEITEZ, I.; JACHMANIÁN, I.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J. V. **Macaúba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method.** *J. Supercrit. Fluids*, v. 93, p. 130–137, 2014.

NUNES, A. A.; FAVARO, S. P.; GALVANI, F. **Perfil de ácidos graxos em óleo de polpa de macaúba bruto e refinado submetidos a ensaio termoxidativo em diferentes intervalos de tempo.** I n: 1º CONGRESSO BRASILEIRO DE MACAÚBA, Patos de Minas, MG. Consolidação da cadeia produtiva: anais, 4 p. Brasília, DF: MAPA, 2013.

NUNES, A. A.; FAVARO, S. P.; GALVANI, F.; MIRANDA, C. H. B. **Good practices of harvest and processing provide high quality Macauba pulp oil.** Eur. J. Lipid Sci. Technol., v. 117, p. 2036–2043, 2015.

OLIVEIRA, L. E.; GIORDANI, D. S.; PAIVA, E. M.; CASTRO, H. F.; SILVA, M. L. C. P. **Kinetic and thermodynamic parameters of volatilization of biodiesel from babassu, palm oil and mineral diesel by thermogravimetric analysis (TG).** J. Therm. Anal. Calorim., v. 111, n. 1, p. 155–160, 2012.

OLIVEIRA, Samuel Alves de. **Avaliação cinética e potencial do Nb₂O₅ obtido a partir de um complexo de nióbio para formação do oleato de metila através da reação de esterificação do ácido oleico.** Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 140 p., 2014.

OKECHUKWU, D.; NWANNEKA, L.; NONSO, C.; OGECHUKWU, S.; CHUKWUDI, M. **Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization.** Egypt. J. Pet., v. 26, p.103–110, 2017.

ONUWULI, D. O.; EMEMBOLU, L. N.; UDE, C. N.; ALIOZO, S. O.; MENKITI, M. C. **Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization,** Egypt. J. Pet., v. 26, p. 103–110, 2017.

PEREIRA, Marcos Roberto do Nascimento. **Obtenção de ésteres etílicos via transesterificação por catálise homogênea de óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) com aquecimento por irradiação com micro-ondas.** Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia química, Belo Horizonte-MG, 125 p., 2014.

PLATH, M.; MOSER, C.; BAILIS, R.; BRANDT, P.; HIRSCH, H.; KLEIN, A. M.; WALMSLEY, D.; WEHRDEN, H. V. **A novel bioenergy feedstock in Latin America? Cultivation potential of *Acrocomia aculeata* under current and future climate conditions.** Biomass and Bioenergy, v. 91, p. 186-195, 2016.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids,** 5th ed., McGraw-Hill: New York, 2001.

PRADO, R.G.; ALMEIDA, G. D; OLIVEIRA, A. R.; DE SOUZA, P. M. T. G; CARDOSO, C. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; PINTO, F. G.; TRONTO, J.; PASA, V. M.D. **Ethanolysis and Methanolysis of Soybean and Macaúba Oils Catalyzed by Mixed Oxide Ca–Al from Hydrocalumite for Biodiesel Production.** Energy Fuels, v. 30, n. 8, p. 6662–6670, 2016.

QING, S.; JIXIAN, G.; YUHUI, L.; JINFU, W. **Reaction Kinetics of Biodiesel Synthesis from Waste Oil Using a Carbon-based Solid Acid Catalyst** Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 19, n.1, p. 163-168, 2011.

QUEIROZ, Lorena Aires Lombardi. **Análise de procedimentos pós-colheita do fruto da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) e refino do óleo da polpa.** Tese (doutorado)-Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia química, Belo Horizonte-MG, 203 p., 2016.

RABELO, J.; BATISTA, E.; CAVALERI, F. V. W.; MEIRELLES, A. J. A. **Viscosity Prediction for Fatty Systems.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 77, n. 12, p. 1255-1262, 2000.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. **Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis**. Rev. Virtual Quim., v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. Rev. Virtual Quim, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

RATTANAPHRA, D.; HARVEY, A. P.; THANAPIMMETHA, A.; SRINOPHAKUN, P. **Kinetic of myristic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides over sulfated zirconia**. Renewable Energy, v. 36, p. 2679 – 2686, 2011.

REINOSO, D. M.; DAMIANI, D. E.; TONETTO, G. M. **Efficient Production of Biodiesel from Low-Cost Feedstock Using Zinc Oleate as Catalyst**. Fuel Processing Technology v. 134, p. 26–31, 2015.

REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHTER, E. R.; GIL, R. A. S. S.; NASCIMENTO, R. S. V.; POUBEL, R. L.; BORRÉ, L. B. **Biodiesel Production from Fatty Acids of Refined Vegetable Oils by Heterogeneous Acid Catalysis and Microwave Irradiation**. Química Nova, v. 38, n. 10, p. 1307-1312, 2015.

REZENDE, Daniel Bastos. **Esterificação e transesterificação de óleos de macaúba com elevada e baixa acidez catalisadas por resinas de troca iônica**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Química. Belo Horizonte - MG, 122 p., 2011.

REZENDE, Daniel Bastos. **Remoção de ácidos graxos livres do óleo da polpa do fruto da macaúba projeto básico visando o acoplamento em usinas de biodiesel**. Tese (doutorado)- Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia química, Belo Horizonte - MG, 122 p., 2015.

REZENDE, Jaqueline Ribeiro. **Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido para produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga - BA, 61 p., 2009.

REZENDE, S. M.; SOARES, B. G.; COUTINHO, F. M. B.; REIS, S. C. M.; REID, M. G.; LACHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V. **Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais**. Polímeros, v.15, n. 3, p. 186-192, 2005.

RIANE, Josiane Costa. **Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia**. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo-SP, 121p., 2008.

RIBEIRO, J. S.; CELANTE, D.; SIMÕES, S. S.; BASSACO, M. M.; SILVA, C.; CASTILHOS, F. **Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl**. Fuel, v. 200, n. 15, p. 499-505, 2017.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. **Síntese de Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada de Experimento Para Laboratório de Química Geral**. Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1374–80, 2007.

RIOS, Regiane Débora Fernandes. **Produção e aplicação de carvão ativado do endocarpo da macaúba (*Acrocomia aculeata* (jacq.) Lodd. Ex mart) para a adsorção seletiva de ouro em rejeitos da mineração**. Dissertação (mestrado)- Universidade Federal

de Minas Gerais. Departamento de Engenharia química, Belo Horizonte - MG, 115 p., 2015.

RODRIGUES, K. L. T.; PASA, V. M. D; CREN, E. C. **Kinetic modeling of esterification via heterogeneous catalysis using of non-edible macauba pulp oil and macroporous cation exchange resin.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, n. 4, p. 4531-4537, 2018.

ROHM AND HASS COMPANY. **Laboratory guide.** Philadelphia - PA, USA, 29 p., 1993.

SAMART, C.; KARNJANAKOM, S.; CHAIYA, C. **Statistical optimization of biodiesel production from para rubber seed oil by SO₃H-MCM-41 catalyst,** Arab. J. Chem., p. 1-9, 2015.

SANTOS, T.; GOMES, J. F.; PUNA, J. **Liquid-liquid equilibrium for ternary system containing biodiesel, methanol and water.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, n. 1, p. 984-990, 2018.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação a Engenharia Química - 2. Ed.,** Editora: SYNERGIA, 2014.

SEM WAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. **Biodiesel production using heterogeneous catalysts.** Bioresour. Technol., v. 102, p. 2151–2161, 2011.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. **Production of biodiesel: A technical review.** Renew. Sustain. Energy Rev., v. 15, n. 9, p. 4732–4745, 2011.

SHARMA, M.; WANCHOO, R. K.; TOOR, A. P. **Adsorption and Kinetic Parameters for Synthesis of Methyl Nonanoate over Heterogeneous Catalysts.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 51, n. 44, p. 14367–14375, 2012.

SILVA, G. C. R.; ANDRADE, M. H. C. **Development and simulation of a new oil extraction process from fruit of macaúba palm tree.** Journal of Food Process Engineering, v. 36, n.1, p. 134-145, 2013.

SILVA, Gisele Cristina Rabelo. **Predição de propriedades, modelagem e simulação de processos de conversão de óleos vegetais em biocombustíveis por rota convencional e desoxigenação.** Tese (doutorado)- Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia química, Belo Horizonte - MG, 219 p., 2016.

SILVA, José de Castro. **Macaúba: Fonte de matéria-prima para os setores alimentício, energético e industrial.** Livro, UFV, Viçosa, MG, 63 p., 2007.

SILVA, L. N.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. D. **Synthesis and characterization of esters from different alcohols using Macaúba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel.** Fuel , v.166, p. 453–460, 2016,a.

SILVA, L. N.; FORTES, I. C. P.; DE SOUSA, F. P. E PASA, V. M. D. **Biokerosene and green diesel from macaúba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C.** Fuel, v. 164, p. 329–338, 2016,b.

SILVA, Larissa Noemí. **Síntese e caracterização de biodiesel a partir dos óleos da macaúba para usos especiais incluindo blendas com querosene de aviação.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química, Belo Horizonte - MG, 112 p., 2011.

- SILVEIRA, Ana Luiza Machado. **Aproveitamento da torta residual proveniente da extração do óleo da amêndoa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) para produção de farinha destinada à alimentação humana.** Dissertação (mestrado)- Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia química, Belo Horizonte - MG, 128 p., 2014.
- SOLTANI, S.; RASHID, U.; AL-RESAYES, S. I.; NEHDI, A. I. **Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review.** Energy Convers. Manag., v. 141, p. 183–205, 2017.
- SOM, S.; LONGMAN, D. E. **Numerical Study Comparing the Combustion and Emission Characteristics of Biodiesel to Petrodiesel.** Energy Fuels, v. 25, n. 4, p. 1373–1386, 2011.
- SOUSA, F. P.; GUSTAVO, P.; CARDOSO, C. C.; MUSSEL, W. N.; PASA, V. M. D. **Performance of CaO from different sources as a catalyst precursor in soybean oil transesterification : Kinetics and leaching evaluation.** Biochem. Pharmacol., v. 4, p. 1970–1977, 2016.
- SOUZA, P. P.; MOTOIKE, S. Y.; CARVALHO, M.; KUKI, K. N.; BORGES, E. E. L.; SILVA, A. M. **Storage on the vigor and viability of macaúba seeds from two provenances of Minas Gerais State.** Cienc. Rural, v. 46, n.11, 2016.
- SOUZA, V. H. A.; DOS SANTOS, L. T.; CAMPOS, A. F.; CAROLINO, J. 2015. **Análise do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB): resultados e críticas.** Revista de Administração Geral, v.1, n. 1, p. 23–41, 2015.
- SULAIMAN, N. F.; BAKAR, W. A. W. A.; ALI, R. **Response surface methodology for the optimum production of biodiesel over Cr/Ca/ γ -Al₂O₃ catalyst: Catalytic performance and physicochemical studies.** Renew. Energy, v. 113, p. 697–705, 2017.
- TARAKCI, M. I. S.; ILGEN, O. **Esterification of Oleic Acid with Methanol Using Zr(SO₄)₂ as a Heterogeneous Catalyst.** Chemical Engineering & Technology, n. 41, p. 845-852, 2018.
- TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial.** Quim. Nova, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.
- TINTOR, C. B.; HIRATA, D. B.; PEREIRA, E. B. **Síntese de biodiesel a partir de resíduos gordurosos de fritura utilizando como ferramenta planejamento fatorial.** Revista de estudos ambientais, v. 17, n. 2, p. 51–59, 2015.
- TROMBETTONI, V.; LANARI, D.; PRINSEN, P.; LUQUE, R.; MARROCCHI, A.; VACCARO, L. **Recent advances in sulfonated resin catalysts for efficient biodiesel and bio-derived additives production.** Progress in Energy and Combustion Science, v. 65, p.136-162, 2018.
- UPRETY, B. K.; CHAIWONG, W.; EWELIKE, C.; RAKSHIT, S. K. **Biodiesel production using heterogeneous catalysts including wood ash and the importance of enhancing byproduct glycerol purity.** Energy Convers. Manag., v. 115, p. 191–199, 2016.
- VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. **Impact of alcohol on biodiesel production and properties.** Renew. Sustain. Energy Rev., v. 56, p. 319–333, 2016.

VILELA, M. F.; AQUINO, F. G.; JUNQUEIRA, N. T. V.; CONCEIÇÃO, L. D. H. **Maçãos naturais de macaúba (*Acrocomia aculeata*): mapeamento e análise do potencial para produção de biodiesel.** In: Congresso Internacional De Bioenergia, São Paulo, 2014.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. **Overview on the current trends in biodiesel production.** Energy Convers. Manag., v. 52, p. 2741–2751, 2011.

ZHANG, H.; DING, J.; QIU, Y.; ZHAO, Z. **Kinetics of esterification of acidified oil with different alcohols by a cation ion-exchange resin/polyethersulfone hybrid catalytic membrane.** Bioresour Technol., v. 112, p. 28-33, 2012.

ZHANG, M.; GAO, Z.; ZHENG, T.; MA, Y.; WANG, Q. **A bibliometric analysis of biodiesel research during 1991–2015.** J. Mater. Cycles Waste Manag., v. 20, n. 1, p. 10–18, 2018.

ZHAO, B. **Why will dominant alternative transportation fuels be liquid fuels, not electricity or hydrogen?** Energy Policy, v. 108, n., p. 712–714, 2017.

CÁLCULOS

1. TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA

Estimou-se a espessura do filme (δ) pela relação expressa na Equação 45.

$$\delta = \frac{D_{AB}}{k_c} \quad (45)$$

1. Determinação de D_{AB}

D_{AB} é o coeficiente difusivo (m^2/s) estimado pelo modelo de Wilke- Chang (Equação 17 - Capítulo 1).

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (17)$$

μ_B , viscosidade do solvente B (1,2 cP), M_B , massa molar do solvente (46,07 g/mol), T, temperatura (333,15K), ϕ , fator de associação do solvente B (1 para o etanol) (POLING, 2001). V_A , volume molar do soluto na temperatura normal de ebulição (416 cm^3/mol), estimando segundo critérios de Treybal (HINES, 1985).

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (1 \times 46,07)^{1/2} \times 333,15}{1,2 \times (416)^{0,6}} = 3,74 \times 10^{-6} cm^2/s$$

$$D_{AB} = 3,74 \times 10^{-10} m^2/s$$

2. Determinação de k_c

k_c é coeficiente de transferência de massa (m/s), estimado pelo número pela relação exposta na equação 46.

$$k_c = \frac{Sh}{d_p} \times D_{AB} \quad (46)$$

Em que, Sh é o número de Sherwood, estimado pela correlação de Frössling, para esferas isoladas, conforme exposto na Equação 47 (FOGLER, 2017). d_p é o diâmetro da partícula ($7,5 \times 10^{-4}$ m).

$$d_{p(\text{médio})} = 0,6 \text{ a } 0,9 \text{ mm} = 0,75 \text{ mm} = 7,5 \times 10^{-4} \text{ m}$$

2.1. Sh (número de Sherwood)

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (47)$$

-Re (número de Reynolds) estimado pela Equação 49 e

$$Re = \frac{\rho U d_p}{\mu} \quad (48)$$

Em que μ é a viscosidade da solução, $7,3 \times 10^{-3}$ Kg/m.s, estimada por RABELO (2010)

Em que, ρ é a massa específica do fluido ($872,7 \text{ kg/m}^3$) e U , velocidade estabelecida do fluido ($1,04 \times 10^{-3}$ m/s), d_p , diâmetro da partícula $7,5 \times 10^{-4}$ m.

-Cálculo de U :

$$r = 0,03 \text{ m}$$

$$U = 750 \text{ rpm} = \frac{2\pi r}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 3,14 \times 10^{-3} \text{ m/s}$$

Substituindo as variáveis na equação 48, tem-se:

$$Re = \frac{872,7 \times 3,14 \times 10^{-3} \times 7,5 \times 10^{-4}}{7,3 \times 10^{-3}} = 0,28$$

-Sc (número de Schmidt) predito pela equação 49.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (49)$$

Em que, μ é a viscosidade da solução, $7,3 \times 10^{-3}$ Kg/m.s, estimada por RABELO (2010).

ρ é a massa específica do fluido ($826,7 \text{ kg/m}^3$) e $D_{AB} = 3,74 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, calculado anteriormente pela equação de Wilke-Chang (Equação 17).

$$Sc = \frac{7,3 \times 10^{-3}}{826,4 \times 3,74 \times 10^{-10}} = 23619,0$$

Substituindo os valores obtidos das equações 48 e 49 na equação 47, tem-se

$$Sh = 2 + 0,6 \times 0,28^{1/2} \times 23619,0^{1/3} = 11,11$$

$$Sh = 11,11$$

Substituindo o número de Sherwood, na equação 46, tem-se:

$$k_c = \frac{11,11}{7,5 \times 10^{-4}} \times 3,74 \times 10^{-10} \quad (46)$$

$$k_c = 5,54 \times 10^{-6} \text{ m/s}$$

Estimou-se a espessura do filme (δ) pela relação expressa na Equação 45, substituindo os valores de k_c e D_{AB} estimados.

$$\delta = \frac{3,74 \times 10^{-10}}{5,54 \times 10^{-6}} = 6,75 \times 10^{-5}$$

$$\frac{d_p}{\delta} = \frac{7,5 \times 10^{-4}}{6,75 \times 10^{-5}} = 11$$

Portanto, d_p é 11 vezes maior que a espessura do filme.

2. TRANSFERÊNCIA DE MASSA INTERNA

Calculou-se o Critério de Weisz-Prater (CWP), para avaliar se a difusão estava limitando a reação de acordo com a equação 50.

$$CWP = \frac{-r_{A(ops)} R_p^2}{D_e C_A} \quad (50)$$

$r_{A(ops)}$, a taxa de reação estimada experimentalmente ($2,1 \times 10^{-5}$ mol/dm³.s). C_A , concentração de A (1 mol/dm³), R_p , raio da partícula do catalisador ($3,75 \times 10^{-4}$ m).

$$R_p = d_{p(\text{médio})}/2 \rightarrow d_{(\text{médio})} = 0,6 \text{ a } 0,9 \text{ mm} = 0,75 \text{ mm}$$

$$R_p = 0,75 \text{ mm}/2 = 0,375 \text{ mm} = 3,75 \times 10^{-4} \text{ m}$$

$$- D_e = 1,87 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

1. Cálculo de D_e :

D_e coeficiente de difusão efetiva (m²/s) estimado pela Equação 18.

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_{A,K,e}} + \frac{1}{D_{AB,e}} \quad (18)$$

1.1. Cálculo de $D_{A,K,e}$, coeficiente de difusão efetiva de Knudsen (m^2/s)

Determinação do $D_{A,K}$: coeficiente de difusão de Knudsen, m^2/s :

$$D_{A,K} = 97,0r \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (14)$$

Em que T: temperatura (333,15K), M_A = massa molar do componente A (282,47 g/mol). r: raio do poro ($3,38 \times 10^{-8}m$). $r = d_{(\text{m\u00e9dio do poro})}/2$, $d_{(\text{m\u00e9dio do poro})} = 60 \text{ a } 75 \text{ nm} = 67,5 \text{ nm}$. $r = 67,5\text{nm}/2 = 33,75 \text{ nm} = 3,38 \times 10^{-8}m$.

$$D_{A,K} = 97,0 \times 3,38 \times 10^{-8} \times \left(\frac{333,15}{282,47} \right)^{1/2} = 3,56 \times 10^{-6} m^2/s$$

Para considerar o caminho tortuoso da mol\u00e9cula e a porosidade do material, a difusividade efetiva de Knudsen \u00e9 calculada por meio da Equa\u00e7\u00e3o 15, em que $\varepsilon/\tau = 0,5$ (SHARMA *et al.*, 2012).

$$D_{A,K,e} = D_{A,K} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (15)$$

$$D_{A,K,e} = 3,56 \times 10^{-6} \times 0,5 = 1,78 \times 10^{-6} m^2/s$$

$$D_{A,K,e} = 1,78 \times 10^{-6} m^2/s$$

1.2. $D_{AB,e}$ coeficiente de difus\u00e3o efetiva (m^2/s).

$$D_{AB,e} = D_{AB}^0 \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (16)$$

$\varepsilon/\tau = 0,5$ e D_{AB}^0 \u00e9 o coeficiente de interdifus\u00e3o em solu\u00e7\u00f5es dilu\u00eddas ($3,74 \times 10^{-10} m^2/s$) calculado anteriormente pela equa\u00e7\u00e3o de Wilke-Chang (Equa\u00e7\u00e3o 17).

$$D_{AB,e} = 3,74 \times 10^{-10} \times 0,5$$

$$D_{AB,e} = 1,87 \times 10^{-10} m^2/s$$

Ent\u00e3o substituindo os valores obtidos das equa\u00e7\u00f5es 15 e 16 na Equa\u00e7\u00e3o 18, obt\u00eam-se:

$$D_e = 1,87 \times 10^{-10} m^2/s$$

Substituindo-se as vari\u00e1veis na equa\u00e7\u00e3o 50, obteve-se:

$$CWP = \frac{2,1 \times 10^{-5} \times (3,75 \times 10^{-4})^2}{1,87 \times 10^{-10} \times 1} = 0,016, \quad CWP = 0,016$$