



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**CATÁLISE HETEROGÊNEA DE BIODIESEL UTILIZANDO CARVÃO
ATIVADO PILARIZADO EM “BLEND” DE ÓLEOS VEGETAIS**

JANAINE JULIANA VIEIRA DE ALMEIDA MENDES

Campina Grande - PB

2017

JANAINE JULIANA VIEIRA DE ALMEIDA MENDES

**CATÁLISE HETEROGÊNEA DE BIODIESEL UTILIZANDO CARVÃO
ATIVADO PILARIZADO EM “BLEND” DE ÓLEOS VEGETAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Doutora em Engenharia de Processos.

Comitê de orientação:

Orientador: Mário Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

Co-orientadora: Maria Elita Duarte Martins

Campina Grande - PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M538c Mendes, Janaine Juliana Vieira de Almeida.
Catálise heterogênea de biodiesel utilizando carvão ativado pilarizado em “Blend” de óleos vegetais / Janaine Juliana Vieira de Almeida Mendes. – Campina Grande, 2017.
142 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Prof. Dr. Mário Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata, Profa. Dra. Maria Elita Duarte Martins".
Referências.

1. Mamona. 2. Carvão Ativado. 3. Pilarização. 4. Biodiesel. I. Mata, Mário Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti. II. Martins, Maria Elita Duarte. III. Título.

CDU 665.75(043)

JANAINE JULIANA VIEIRA DE ALMEIDA MENDES

**CATÁLISE HETEROGÊNEA DE BIODIESEL UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO
PILARIZADO EM “BLEND” DE ÓLEOS VEGETAIS**

TESE APRESENTADA EM 31 DE AGOSTO DE 2017.

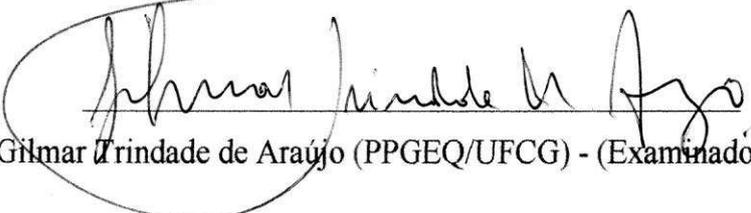
BANCA EXAMINADORA



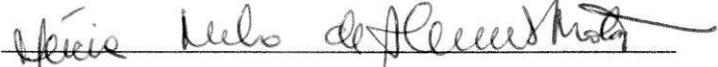
Dr. Mário Eduardo R. M. Cavalcanti Mata (PPGEP/UFCG) - (Orientador)



Dra. Maria Elita Martins Duarte (PPGEP/UFCG) - (Co-orientador)



Dr. Gilmar Trindade de Araújo (PPGEQ/UFCG) - (Examinador Interno)



Dra. Mércia Melo de Almeida Mota (UFCG) - (Examinadora Interna)



Dr. Matheus Augusto de Bittencourt Pasquali (UFCG) - (Examinador Interno)



Dr. Renato Fonseca Aragão (UFCG) - (Examinador Interno)

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

(Albert Einstein).

Dedico à minha família, em especial a meu esposo, Lucélio Mendes, por todo o amor, carinho, paciência, apoio nos momentos em que mais precisei e por não ter me deixado desistir. Sem a sua colaboração jamais teria chegado até aqui. Obrigada por ser tão companheiro. Muito obrigada por tudo!

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, pelo dom da vida e por ter me proporcionado tantas oportunidades incríveis, pelas quais nunca imaginei que teria. O Senhor “**escreve certo por linhas tortas**”.

Aos meus orientadores, Mário Eduardo Cavalcanti Mata e Elita Duarte, pela disponibilidade e paciência, porque este projeto não foi nada fácil de concluir. E, mesmo na dificuldade em conciliar projeto e trabalho não me abandonaram. Muito obrigada professores!

Ao meu “orientador”, Gilmar Trindade, pela disponibilidade de tempo, do seu laboratório e de seu conhecimento. Que Deus o conserve com esta humildade que o Senhor tem, que mesmo não sendo meu orientador direto, foi imprescindível para o início/conclusão deste trabalho. Muito obrigada professor!

Aos amigos que fiz durante a minha passagem pela UFCG (Programa de Agrícola, Programa de Engenharia de Processos, Programa de Engenharia Química, servidores...) Jady, Francinalva, Luzia Márcia, Flávio, Vansóstenes, Antônio, Marcos, Paulinho, Guilherme, Aline, Janaína, Renata Duarte, Severina, Alison, Aline Kelly, Mariane, Maria Tereza... Obrigada!

Aos colegas de trabalho Cristiane, Lívia, Luciana e Rachel, pela paciência, apoio e compreensão dos momentos de ausência. Obrigada gente!

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) da cidade de Campina Grande pela doação das sementes de mamona.

À CAPES pela concessão de bolsa de estudos.

Meu muito obrigada a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

ALMEIDA, J. J. V. A. (2017) **Catálise heterogênea de biodiesel utilizando Carvão Ativado Pilarizado em “blend” de óleos vegetais**. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. (*Tese de doutorado*)

RESUMO

Apesar de serem muito eficientes, os catalisadores homogêneos utilizados na obtenção de biodiesel apresentam problemas no processo de separação da glicerina, biodiesel e catalisador. Dentre os catalisadores heterogêneos estudados, tem-se verificado a aplicação de Carvão Ativado como suporte catalítico. Porém, não há relatos na literatura acerca da utilização de Carvão Ativado Pilarizado como catalisador no processo de transesterificação. O óleo de mamona apresenta-se com potencialidade na produção de biodiesel, porém sua densidade e viscosidade são muito altas. Uma alternativa encontrada tem sido a utilização de “blends”. Este trabalho teve como objetivo obter biodiesel a partir de “blend” de óleos vegetais (óleo de mamona e óleo de algodão) por meio de catálise heterogênea utilizando carvão ativado pilarizado como catalisador. Os CA’s de TM tiveram rendimentos acima de 25% em todos os tratamentos. Foi constatado caráter ácido dos CA’s, entre 4,0 e 5,0, sendo confirmado com a análise de ácido de Boehm. Na determinação de área BET foram encontrados resultados entre 31,16 mm²/g (T7) e 310,94 mm²/g (T8). Os CA’s apresentaram estrutura hexagonal com formação de túbulos, algumas amostras com canais mais definidos, sulcos celulósicos fibrosos e poros de diferentes tamanhos. No CAP houve diminuição da área superficial e volume dos poros, uma vez que estes se encontram preenchidos pelos pilares de alumínio. A utilização dos *blends* ajustaram algumas características dos óleos, destacando a diminuição na viscosidade. Para os testes catalíticos foi utilizado o *blend* F3. A conversão do *blend* em Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (FAME) variou de 67,04% (T1) e 89,92% (T8). Foi observado que as variáveis de Temperatura e Rotação apresentaram influência significativa na conversão do *Blend* em Biodiesel. De acordo com os resultados, pode-se concluir que o Carvão Ativado Pilarizado (CAP) mostrou-se eficiente quanto à produção de biodiesel em sistema aberto.

Palavras-chave: Mamona; Carvão Ativado; Pilarização; Biodiesel.

ALMEIDA, J. J. V. A. (2017) **Heterogeneous catalysis of biodiesel using activated charcoal pilarizado in "blend" of vegetal oils**. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. (*Thesis doctorate*)

ABSTRACT

Although they are very efficient, the homogeneous catalysts used to obtain biodiesel present problems in the separation process of glycerine, biodiesel and catalyst. Among the heterogeneous catalysts studied, the application of activated carbon as catalytic support has been verified. However, there are no reports in the literature about the use of Pilarized Activated Charcoal as a catalyst in the transesterification process. Castor oil presents with potential in biodiesel production, but its density and viscosity are very high. An alternative found has been the use of blends. The objective of this work was to obtain biodiesel from vegetable oils blend (castor oil and cottonseed oil) by means of heterogeneous catalysis using activated charcoal pillarized as catalyst. The CAs of TM had yields above 25% in all treatments. It was verified acidic character of CAs, between 4.0 and 5.0, and was confirmed with the analysis of Boehm acid. In the determination of BET area results were found between 31.16 mm²/g (T7) and 310.94 mm²/g (T8). The CA's presented a hexagonal structure with formation of tubules, some samples with more defined channels, fibrous cellulosic grooves and pores of different sizes. In the PAC there was a decrease in the surface area and volume of the pores, since they are filled by the aluminum abutments. The use of the blends adjusted some characteristics of the oils, highlighting the decrease in viscosity. For the catalytic tests the blend F3 was used. The blend conversion to Fatty Acid Methyl Esters (FAME) ranged from 67.04% (T1) and 89.92% (T8). It was observed that the variables of Temperature and Rotation presented a significant influence on the conversion of Blend to Biodiesel. According to the results, it can be concluded that Pilarized Activated Carbon (CAP) was efficient in the production of biodiesel in the open system.

Keywords: Mamona; Activated carbon; Pillarization; Biodiesel.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	xvi
1. INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS.....	19
1.1.1 <i>Objetivo geral</i>	19
1.1.2 <i>Objetivos específicos</i>	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 BIODIESEL.....	20
2.1.1 Vantagens e desvantagens.....	22
2.1.2 Propriedades e qualidade do biodiesel	24
2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO	29
2.2.1 <i>Reação de transesterificação</i>	29
2.2.2 <i>Tipos de catalisadores</i>	31
2.2.2.1 Catálise homogênea.....	32
2.2.2.2 Catálise enzimática.....	36
2.2.2.3 Catálise heterogênea.....	37
2.2.3 <i>Carvão ativado (CA)</i>	42
2.2.3.1 <i>Matérias-primas utilizadas para a produção de Carvão Ativado</i>	45
2.2.3.1.1 <i>Aproveitamento da Torta de Mamona</i>	46
2.2.4 <i>Processo de pilarização do Carvão Ativado</i>	47
2.3 Matérias-primas com potencial para a produção de biodiesel.....	49
2.3.1 Matérias-primas de estudo	50
3. MATERIAL E MÉTODOS	54
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS	54
3.1.1 Obtenção dos óleos	54
3.1.2 Obtenção da torta de mamona	55

3.2 MÉTODOS	55
3.2.1 Caracterização da biomassa da torta de mamona	55
3.2.1.1 Estrutura da Biomassa	56
3.2.1.1.1 Determinação de extrativos (Norma Tappi T204)	56
3.2.1.1.2 Determinação de celulose, hemicelulose e holocelulose (Tappi T203)	57
3.2.1.1.3 Determinação de lignina insolúvel (Norma Tappi T222)	58
3.2.1.1.4 Determinação de lignina solúvel (Norma Tappi T222)	59
3.2.2 Determinação Teor de água (IAL, 2008)	59
3.2.1.3 Determinação Teor de Voláteis (Sánchez <i>et al.</i> , 2009).....	59
3.2.1.4 Determinação Teor de Cinzas (Norma Tappi T211).....	60
3.2.1.5 Determinação Teor Carbono Fixo.....	60
3.2.1.6 pH - ASTM D-3838-80 (1999)	61
3.2.1.7 Comportamento Térmico	61
3.2.2 Processo de obtenção do carvão ativado.....	61
3.2.3 Caracterização do Carvão Ativado (CA) e Carvão Ativado Pilarizado (CAP) .	65
3.2.3.1 Rendimento	66
3.2.3.2 pH de carga zero (PCZ).....	66
3.2.3.3 Mesoporosidade - Valor de Azul de Metileno	67
3.2.3.4 Determinação dos grupos ácidos e básicos por titulação de Boehm (Boehm, 1994).....	67
3.2.3.4.1 Determinação dos grupos ácidos pelo método de Boehm (Boehm, 1994)	67
3.2.3.4.2 Determinação dos grupos básicos pelo método de Boehm (Boehm, 1994)	69
3.2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	69
3.2.3.6 Adsorção de N ₂	70
3.2.4 Processo de pilarização do carvão ativado.....	70
3.2.5 Caracterização do Carvão Ativado Pilarizado (CAP).....	71
3.2.6 Caracterização dos <i>blends</i> de óleos e biodieseis.....	72
3.2.6.1 Índice de acidez (IAL, 2008).....	73
3.2.6.2 Teor de água (IAL, 2008).....	74

3.2.6.3 Índice de iodo	74
3.2.6.4 Viscosidade a 40 °C	75
3.2.6.5 Densidade	76
3.2.6.6 Índice de peróxido (IAL, 2008).....	77
3.2.6.7 Cinzas (IAL, 2008).....	78
3.2.6.9 Análise cromatográfica (ésteres metílicos).....	78
3.2.7 Processo de obtenção do biodiesel.....	79
3.2.8 Análise dos dados	82
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.1 Caracterização da biomassa de torta de mamona	83
4.2 Caracterização do Carvão Ativado (CA) da torta de mamona	85
4.2.1 Rendimento do Carvão Ativado (CA)	85
4.2.2 Mesoporosidade.....	87
4.2.3 pH de Carga Zero (PCZ)	88
4.2.4 Ácido e base de Boehm	89
4.2.5 Determinação da área pelo método BET por adsorção de N ₂	91
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	93
4.3 Caracterização do Carvão Ativado Pilarizado (CAP)	100
4.4 Caracterização dos <i>blends</i> de óleos	102
4.5 Avaliação da conversão de óleo em biodiesel	104
4.5.1 Relação dos resultados com catálise homogênea e catálise heterogênea	104
4.5.2 Conversão em biodiesel utilizando CAP	108
4.5.3 Avaliação da interação das variáveis.....	111
4.5.3 Ajuste dos dados ao modelo matemático	115
5 CONCLUSÕES.....	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
ANEXOS	129

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Ácidos graxos de ocorrência natural com sua respectiva nomenclatura e ponto de fusão	23
Tabela 2.2	Comparação da diminuição da emissão de certos compostos pelo biodiesel em relação ao diesel	24
Tabela 2.3	Padrões de qualidade do biodiesel adaptado por Lobo, Ferreira e Cruz (2009)	27
Tabela 2.4	Rendimento de diferentes catalisadores heterogêneos utilizados na transesterificação de diferentes óleos	39
Tabela 2.5	Diferentes catalisadores sólidos utilizados para a produção de biodiesel	40
Tabela 2.6	Composição percentual média dos ácidos graxos de óleos vegetais	50
Tabela 3.1	Planejamento experimental utilizado na obtenção do carvão ativado ..	61
Tabela 3.2	Descrição das formulações das misturas dos óleos	72
Tabela 3.3	Condições reacionais do processo de produção do biodiesel	81
Tabela 3.4	Planejamento experimental utilizado na obtenção do biodiesel	82
Tabela 4.1	Média e desvio padrão dos resultados da caracterização da biomassa de torta de mamona	84
Tabela 4.2	Ácido de Boehm (Fenólicos, Lactônicos e Carboxílicos)	91
Tabela 4.3	Base de Boehm	92
Tabela 4.4	Área BET e área superficial externa dos CA	93
Tabela 4.5	Área e volume do microporo dos CA	94
Tabela 4.6	Caracterização da superfície e dos poros por adsorção de N ₂ do CAP	102
Tabela 4.7	Média dos resultados da caracterização dos óleos	103
Tabela 4.8	Conversão do <i>blend</i> (50% óleo de mamona e 50% óleo de algodão) em biodiesel	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Reação de transesterificação de óleo vegetal	21
Figura 2.2	Efeito do processo de transesterificação na viscosidade e índice de cetano do óleo diesel, óleo vegetal e dos ésteres monoalquílicos	27
Figura 2.3	Esquema geral da reação de transesterificação	30
Figura 2.4	Reações reversíveis e consecutivas. R1, R2 , R3, e R' são radicais alquila	30
Figura 2.5	Processo de transesterificação para obtenção de biodiesel	31
Figura 2.6	Mecanismo de transesterificação catalisada por bases	33
Figura 2.7	Mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos	35
Figura 2.8	Reações secundárias que podem ocorrer durante o processo de transesterificação dos óleos vegetais: [1] Hidrólise, [2] Saponificação e [3] Neutralização dos Ácidos Graxos Livres	36
Figura 2.9	Reações catalisadas por lípases: a) Transesterificação e b) esterificação	37
Figura 2.10	Estrutura hexagonal do grafite	43
Figura 2.11	Porosidade do carvão comum e ativado	43
Figura 2.12	Representação dos diferentes tipos de poro: (a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares. A letra (g) representa a rugosidade da superfície	44
Figura 2.13	Descrição da região interlamelar	48
Figura 2.14	Fluxograma do Processo de pilarização	49
Figura 3.1	Óleo de mamona	54
Figura 3.2	Óleo de algodão	54
Figura 3.3	Torta de mamona	55
Figura 3.4	Descrição das análises realizadas na Torta de mamona	56
Figura 3.5	Fluxograma de obtenção do carvão ativado	63
Figura 3.6	Reator utilizado para obtenção do CA	64
Figura 3.7	Esquema de lavagem do carvão ativado	64
Figura 3.8	Descrição das análises realizadas no CA e CAP	66
Figura 3.9	Processo de pilarização do carvão ativado	71

Figura 3.10	Carvão Ativado Pilarizado (CAP)	71
Figura 3.11	Descrição das análises realizadas nos <i>blends</i> de óleos	73
Figura 3.12	Viscosímetro	76
Figura 3.13	Picnômetro	76
Figura 3.14	Esquema reacional para a síntese de biodiesel em sistema aberto	80
Figura 3.15	Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel	82
Figura 4.1	Comportamento térmico da biomassa de torta de mamona	84
Figura 4.2	Rendimento do carvão ativado de torta de mamona	86
Figura 4.3	Mesoporosidade em percentagem (%) de valor de azul de metileno	88
Figura 4.4	Curvas de PCZ dos CA's obtidos a partir da torta de mamona	89
Figura 4.5	MEV do Tratamento T1 (400° C, 60 min., 20% H ₃ PO ₄)	94
Figura 4.6	MEV do Tratamento T2 (800° C, 60 min., 20% H ₃ PO ₄)	95
Figura 4.7	MEV do Tratamento T3 (400° C, 180 min., 20% H ₃ PO ₄)	95
Figura 4.8	MEV do Tratamento T4 (800° C, 180 min., 20% H ₃ PO ₄)	96
Figura 4.9	MEV do Tratamento T5 (400° C, 60 min., 40% H ₃ PO ₄)	96
Figura 4.10	MEV do Tratamento T6 (800° C, 60 min., 40% H ₃ PO ₄)	97
Figura 4.11	MEV do Tratamento T7 (400° C, 180 min., 40% H ₃ PO ₄)	97
Figura 4.12	MEV do Tratamento T8 (800° C, 180 min., 40% H ₃ PO ₄)	98
Figura 4.13	MEV do Tratamento T9 (600° C, 120 min., 30% H ₃ PO ₄)	99
Figura 4.14	MEV do Tratamento T10 (600° C, 120 min., 30% H ₃ PO ₄)	99
Figura 4.15	MEV do Tratamento T11 (600° C, 120 min., 30% H ₃ PO ₄)	100
Figura 4.16	MEV do CAP	101
Figura 4.17	Caracterização dos ácidos graxos dos <i>blends</i> de óleos (mamona e algodão)	104
Figura 4.18	Biodiesel de óleo de algodão e óleo de mamona, respectivamente, por catálise homogênea	105
Figura 4.19	Separação do complexo biodiesel-glicerina obtido com CAP, como catalisador	106
Figura 4.20	Biodiesel obtido com CAP, como catalisador	106

Figura 4.21	Glicerina dos biodieseis utilizando os blends (F1, F2, F3, F4 e F5) de óleo de algodão e óleo de mamona utilizando catálise homogênea (KOH)	107
Figura 4.22	Glicerina do biodiesel utilizando o <i>blend</i> F3 e CAP como catalisador	108
Figura 4.23	Cromatograma de biodiesel	109
Figura 4.24	Gráfico de Pareto da conversão em FAME	112
Figura 4.25	Gráfico de superfície de resposta do efeito da Temperatura e Rotação sobre a conversão em FAME	113
Figura 4.26	Gráfico de superfície de resposta do efeito da Temperatura e a Concentração do catalisador sobre a conversão em FAME	114
Figura 4.27	Gráfico de superfície de resposta do efeito da Concentração do catalisador e a Rotação sobre a conversão em FAME	114
Figura 4.28	Dados observados e dados preditos	116

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	Bunauer, Emmert e Teller
CA	Carvão Ativado
CAP	Carvão Ativado Pilarizado
CEN	Comité Européen de Normalisation
ISO	International Organization for Standardization
H₃PO₄	Ácido fosfórico
KOH	Hidróxido de potássio
NC	Número de Cetano
PAH	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
TM	Torta de Mamona
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos graxos

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os catalisadores mais utilizados na reação de transesterificação, com o objetivo de obtenção de biodiesel, são os catalisadores homogêneos, sendo os principais o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio.

Apesar de serem muito eficientes, os catalisadores homogêneos utilizados na obtenção de biodiesel apresentam problemas no processo de separação da glicerina, biodiesel e catalisador, resultando em processos adicionais, aumento de custos e tempo de produção. Além disso, pode ocorrer a formação de sabões em alguns tipos de óleos, devido à presença de água e/ou ácidos graxos livres no meio reacional.

Com aumento da preocupação com a qualidade final do biodiesel e redução de resíduos, tem-se realizado pesquisas utilizando catalisadores heterogêneos, uma vez que estes apresentam diversas vantagens quando comparados com os catalisadores homogêneos. Sendo as principais: a fácil separação da glicerina e biodiesel; a reutilização, que diminui os custos de produção; e a separação do catalisador, uma vez que é insolúvel em reação.

Dentre os catalisadores heterogêneos estudados, tem-se verificado a aplicação de Carvão Ativado como suporte catalítico. Porém, não há relatos na literatura acerca da utilização de Carvão Ativado Pilarizado como catalisador no processo de transesterificação, tornando-o inédito.

Além da preocupação da utilização de tecnologia limpa para a produção de biodiesel, tem ganhado destaque a constante busca pelo aproveitamento integral das matérias-primas, com o objetivo de lançar o mínimo de resíduos no ambiente. A Torta de Mamona, resíduo obtido da extração de óleo por prensagem, e, portanto pode ser considerado um subproduto da cadeia de produção do biodiesel (Figura 1.1), tem os seguintes destinos: o descarte ou, recentemente, utilização como matéria orgânica na adubação e na alimentação animal. De acordo com as características de sua biomassa, a torta de mamona pode ainda ser aproveitada na produção de Carvão Ativado.

Outra questão que tem ganhado destaque na produção de biodiesel é a obtenção de um produto com características dentro dos padrões especificados. Um dos maiores problemas encontrados está relacionado à viscosidade do biodiesel, pois dependendo desta característica podem ocorrer problemas operacionais no motor dos carros.

O óleo de mamona apresenta-se com potencialidade na produção de biodiesel, porém sua densidade e viscosidade são muito altas. Devido a isso, tem-se realizado pesquisas visando à diminuição de tal propriedade. Uma alternativa encontrada nestes estudos tem sido a utilização de “*blends*”, ou seja, a mistura de óleos, com a finalidade de obtenção de um produto final dentro das especificações desejadas.

O óleo de algodão pode ser utilizado com a finalidade de diminuir a viscosidade e densidade do óleo de mamona, uma vez que apresenta baixos valores para estes requisitos. Diante do exposto, mostra-se viável a utilização de “*Blends*” dos óleos de mamona e algodão.

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de biodiesel a partir de “*Blend*” de óleos vegetais (óleo de mamona e óleo de algodão) utilizando Carvão Ativado Pilarizado (CAP) como catalisador.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 *Objetivo geral*

Este trabalho teve como objetivo obter biodiesel a partir de “blend” de óleos vegetais (óleo de mamona e óleo de algodão) por meio de catálise heterogênea utilizando carvão ativado pilarizado como catalisador.

1.1.2 *Objetivos específicos*

- Caracterizar a biomassa da torta de mamona quanto ao teor de água, teor de voláteis, teor de cinzas, teor de carbono fixo, extrativos, lignina insolúvel, lignina solúvel, celulose, holocelulose, polioses, análise termogravimétrica (Tg) e pH;
- Obter carvão ativado (CA), a partir da torta de mamona, em diferentes temperaturas, tempo e concentração da solução ativante;
- Caracterizar carvão ativado (CA), obtido a partir da torta de mamona, quanto ao rendimento do carvão ativado, pH de carga zero, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Adsorção de N₂ e indicador de porosidade (mesoporosidade);
- Aplicar o processo de pilarização do carvão ativado;
- Caracterizar o carvão ativado pilarizado quanto ao Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Adsorção de N₂;
- Caracterizar os “blends” dos óleos vegetais (óleo de mamona e óleo de algodão), que serão utilizados para a obtenção do biodiesel, quanto ao teor de água, acidez, índice de iodo, índice de peróxido, cinzas, viscosidade a 40° C, densidade, e ácidos graxos;
- Realizar testes catalíticos do carvão ativado pilarizado (CAP) como catalisador da obtenção de biodiesel aplicado à “blends” de óleos vegetais (óleo de mamona e óleo de algodão), com as variáveis: temperatura, concentração do catalisador e rotação (rpm);
- Avaliar o efeito das variáveis sobre a conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

O primeiro modelo do motor a diesel que teve resultados satisfatórios foi criado em 10 de Agosto de 1893 na localidade de Augsburg, Alemanha, por Rudolf Christian Karl Diesel (1853-1913), de quem recebeu este nome. O motor viria a ser oficialmente apresentado, mais tarde, na Feira Mundial de Paris, França, em 1898. Em 1912 submeteu a sua patente, numa altura em que a crise energética, as alterações climáticas e o problema da camada de ozônio ainda não eram objeto de discussão, tendo sido proferidas as seguintes palavras: “O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, o que vai ajudar ao desenvolvimento agrícola dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo irão tornar-se tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente” (SILVA, 2009).

Com a dependência, cada vez mais evidente das energias fósseis e preocupações com questões ambientais, tem-se como alternativa potencial o Biodiesel, com uma solução sustentável. A implementação deste biocombustível pode representar um grande avanço na autonomia energética dos diferentes países, reduzindo a poluição atmosférica e a emissão de gases de efeito de estufa, promovendo por outro lado o desenvolvimento agrícola e o tratamento de resíduos, que conseqüentemente proporcionará a existência de novos postos de trabalho, que resultarão em pontos positivos, em termos económico-sociais (VULTOS, 2012).

Na primeira metade do século XX foram realizados estudos com reações de transesterificação e craqueamento, visando a obtenção de derivados de triacilglicerídeos com propriedades físico-químicas, tais como viscosidade e densidade, mais próximas às do diesel de petróleo que, assim, facilitassem sua mistura no combustível fóssil ou sua substituição total sem a necessidade de realizar alterações nos motores. A partir desta reação, também chamada de alcólise de ácidos graxos, foi obtida a mistura de ésteres metálicos ou etílicos de ácidos graxos, o biodiesel (SUAREZ *et al.*, 2007; ALVES, 2007).

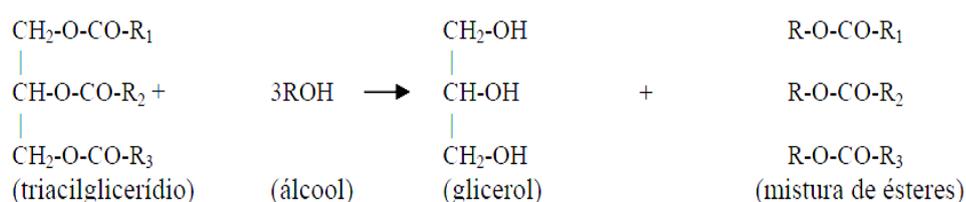
No Brasil, os dois choques do petróleo da década de 70 forçaram o país a aumentar o uso de fontes renováveis em substituição ao combustível fóssil. Essa medida levou à queda da participação do petróleo e de seus derivados no país, mesmo assim o petróleo não perdeu sua hegemonia ao longo do tempo, com uma participação nunca inferior a 37% (SANTOS, 2003).

De acordo com a lei N° 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o termo biodiesel é definido como biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil.

O biodiesel é uma mistura de ésteres que pode ser produzida por meio de vários métodos, tais como: transesterificação catalítica, esterificação, uso de fluido supercrítico, entre outros. Embora seja apontado como combustível de vanguarda, a primeira patente mundial de biodiesel foi na década de 80, pelo professor Exedito Parente, na Universidade Federal do Ceará. As vantagens de utilizar este biocombustível são várias: utiliza como fontes de matérias-primas recursos renováveis, é biodegradável, não contém compostos sulfurados, o CO₂ emitido em sua combustão é absorvido pelas oleaginosas e não é tóxico. Além disso, é totalmente miscível com óleo diesel (HAAS *et al.*, 2006).

O processo químico da conversão de óleos vegetais em biodiesel envolve reações de transesterificação, metílica ou etílica, de triacilglicerídeos, para a obtenção de ésteres metílicos ou etílicos, como produtos, e glicerol, como subproduto (DABDOUB, BRONZEL e RAPIM, 2009; QUINTELLA *et al.*, 2009)

A reação de transesterificação (Fig. 2.1) ocorre quando triacilglicerídeos e alcoóis de cadeia curta reagem, na presença de um catalisador, dando origem aos monoésteres de ácidos graxos e glicerina (DI FERREIRA, 2012).



Fonte: GERIS *et al.*, 2007.

Figura 2.1 – Reação de transesterificação de óleo vegetal.

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos derivados de ácidos graxos de cadeias longas, que incluem, por exemplo, ácidos láurico, esteárico, oleico e palmítico (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Ácidos graxos de ocorrência natural com sua respectiva nomenclatura e ponto de fusão

Cadeia Carbônica	Nomenclatura	Ponto de fusão (°C)
12:0	Ácido láurico	44,2
14:0	Ácido mirístico	53,9
16:0	Ácido palmítico	63,1
18:0	Ácido esteárico	69,6
20:0	Ácido araquídico	76,5
24:0	Ácido lignocérico	86,0
16:1 (Δ^9)	Ácido palmitoléico	1 - 0,5
18:1 (Δ^9)	Ácido oleico	13,4
18:2 ($\Delta^{9,12}$)	Ácido linoleico	1-5
18:3 ($\Delta^{9,12,15}$)	Ácido α -linolênico	-11
20:4 ($\Delta^{9,8,11,14}$)	Ácido araquidônico	-49,5

Fonte: Adaptado por FERREIDON, 2005.

No Brasil, o uso do biodiesel em mistura com o diesel mineral foi regulamentado, conforme o Decreto Lei 11.097/2005 e a Resolução da ANP N°. 42 de 24/11/2004. Desde então, vários esforços têm sido feitos no sentido de substituir gradativamente o diesel convencional por biodiesel. A nomenclatura da mistura diesel/biodiesel é feita utilizando-se as letras BX, onde B representa o biodiesel e X corresponde ao percentual de biodiesel na mistura. Então, têm-se as misturas B5 e B10, por exemplo, que contém 5% e 10% de biodiesel, respectivamente, em diesel do petróleo.

2.1.1 Vantagens e desvantagens

O biodiesel é obtido a partir de matérias-primas de origem agrícolas, que são fontes renováveis, além de ser um combustível ecologicamente correto, pois todo o gás carbônico emitido na queima do combustível é capturado pelas plantas, ao contrário dos combustíveis derivados de petróleo. Gomes (2006) relata que a poluição gerada pelo consumo de combustíveis fósseis resulta em:

- a) Elevadas emissões de partículas que, devido à sua dimensão, quando inaladas não conseguem ser expulsas dos pulmões;
- b) Elevadas emissões de PAH (hidrocarbonetos poliaromáticos) com elevado potencial carcinogênico;
- c) Elevadas emissões de enxofre, que para além do impacto que tem na saúde pública, tem repercussões ecológicas pela indução de chuvas ácidas prejudiciais à agricultura, florestas e meio ambiente em geral;
- d) Aumento da concentração na atmosfera de gases de efeito de estufa como o CO₂, pois ao contrário do biodiesel, bioálcool, pirólise e aproveitamento de resíduos florestais, o petrodiesel e os derivados de petróleo não são energias renováveis, não fechando, assim, o ciclo do CO₂.

O biodiesel é um combustível alternativo que apresenta várias vantagens em relação ao diesel mineral como ser uma fonte de energia renovável, biodegradável e não tóxico (Haas *et al.*, 2001; Lue *et al.*, 2001; Bagley *et al.*, 1998), possibilita uma expressiva capacidade de redução da emissão de matéria particulada e gases poluentes causadores do efeito estufa (Meher *et al.*, 2006), pode ser usado em motores diesel sem necessidade de adaptação, além de ser ecológico e socialmente correto. Na tabela 2.2 pode visto uma comparação do biodiesel, em reação ao diesel, que demonstra uma diminuição dos compostos que afetam o meio ambiente e saúde pública.

Tabela 2.2 – Comparação da diminuição da emissão de certos compostos pelo biodiesel em relação ao diesel

Emissões	B 100	B 20
CO ₂ (dióxido de carbono)	- 78%	-
CO (monóxido de carbono)	- 43,2%	- 12,6%
Hidrocarbonetos	- 56,3%	- 11,0%
Partículas	- 55,4%	- 18,0%
Óxidos de azoto	+ 5,8%	+ 1,2 %
Substâncias gasosas tóxicas	- 60% - 90%	- 12% -20%
Mutagenicidade	- 80% - 90%	-20%

Fonte: Gomes, 2006.

Devido ao pequeno risco de explosão, o biodiesel torna-se facilmente produzido, armazenado e transportado. Além disso, no processo de transesterificação tem como resultado a glicerina, como subproduto (Shuchrdt *et al.*, 1998; Encinar *et al.*, 1999; Encinar *et al.*, 2002), que pode ser utilizada para diversos fins na indústria de cosméticos. A glicerina ainda pode ser utilizada como fonte de alimentação animal, pois seu principal componente, o glicerol, é altamente energético, está presente em alimentos e no metabolismo animal, tornando-se um potencial substituto parcial dos grãos de cereais ou outros ingredientes ricos em amido na alimentação animal (DEFRAIN *et al.*, 2004; LAMMERS *et al.*, 2008).

Uma das desvantagens do biodiesel ocorre quando, o biocombustível, é produzido a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos saturados, porque tendem a apresentar problemas de solidificação quando utilizados nestas condições. Assim, as quedas bruscas de temperatura são responsáveis pelo aumento da viscosidade de ésteres saturados que, eventualmente, podem causar o entupimento dos filtros de óleo e do sistema de injeção. Este mesmo problema é observado no diesel de petróleo pela presença de materiais parafínicos, que pode ser minimizado em ambas as matrizes pelo uso de aditivos (KUCEK, 2004; SOLDI *et al.*, 2007).

2.1.2 Propriedades e qualidade do biodiesel

O controle de qualidade acompanhado de uma política de fiscalização são ferramentas essenciais para garantir a confiança entre clientes e fornecedores. O controle de qualidade das características do biodiesel final é de fundamental importância, uma vez que o não cumprimento dos parâmetros das normas pode trazer problemas, não só ao motor, como também a qualquer outro componente do sistema do combustível. Um biodiesel de má qualidade poderá dar origem a consequências drásticas, sendo a sua análise um fator crucial na prevenção de possíveis problemas (SILVA, 2009).

No Brasil as especificações físico-químicas de qualidade para o biodiesel se encontram na resolução ANP 07/2008. Na Europa e nos Estados Unidos são regulamentadas pelas normas EN 14214 e ASTM 6751 D, respectivamente.

A Tabela 2.3 mostra os parâmetros físico-químicos da qualidade do biodiesel nas normas no Brasil, Europa e Estados Unidos.

Um dos parâmetros mais importantes a ser analisado no biodiesel é a viscosidade, seja da matéria-prima ou do biodiesel, uma vez que esta propriedade está relacionada com a fluidez do biodiesel. Assim, este comportamento é essencial para várias aplicações, entre as quais, projetos e avaliação de processos e controle de qualidade (BROCK *et al.*, 2008).

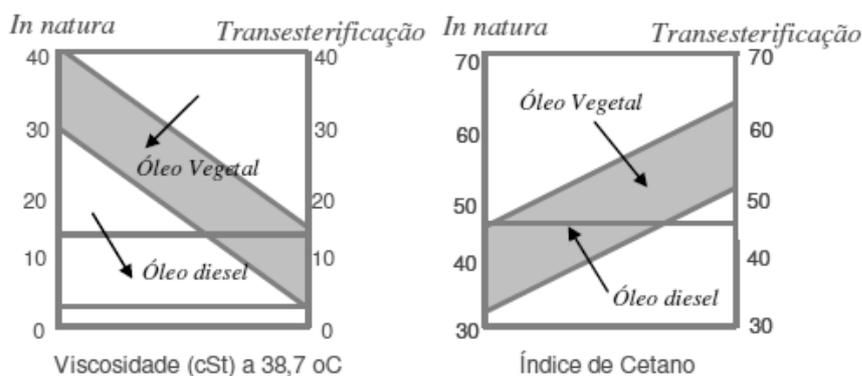
De acordo com Moretto e Fett (1998) a viscosidade aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e, diminui quando aumenta a insaturação, ou seja, aumenta com a hidrogenação.

Tabela 2.3 – Padrões de qualidade do biodiesel adaptado por Lobo, Ferreira e Cruz (2009)

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	Brasil ANP 07/2008	UE EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	--	Límpido e isento de impurezas	--	--
Massa específica *	kg/m ³	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	--
Viscosidade cinética a 40 °C	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, max. *	%volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín. *	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. Recuperados, Max. *	°C	---	---	360
Resíduos de carbono, máx. *	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx. *	% massa	0,020	0,02	---
Enxofre total, máx. *	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx. *	-	1	1	3
Número de cetanos *	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	19	Por região	---
Ponto de fluidez (<i>pour point</i> - PP) *	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem (<i>cloud point</i>) – CP	°C	---	---	Registrar
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx.	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	24	---
Teor de éster, min.	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx)	---
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	---
Índice de iodo	g I ₂ /100g	Anotar	120 (máx)	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	6	6	---
Água, máx.	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 máx	---
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	% massa	---	1 máx	---

* Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral

Com a transesterificação há uma redução na viscosidade dos triglicerídeos, melhorando as propriedades físicas dos combustíveis para o motor a diesel (Urioste, 2004). A Figura 2.2 mostra o efeito do processo de transesterificação na viscosidade e índice de cetano do óleo diesel, óleo vegetal e dos ésteres monoalquílicos.



Fonte: Garcia, 2006.

Figura 2.2 – Efeito do processo de transesterificação na viscosidade e índice de cetano do óleo diesel, óleo vegetal e dos ésteres monoalquílicos.

A utilização do biodiesel torna-se limitada devido a sua propriedade de fluxo a baixas temperaturas. As propriedades de fluxo a frio de um combustível geralmente são caracterizadas pelas medidas de temperaturas, tais como: Ponto de Névoa (PN), Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF) e o Ponto de Fluidez (PF) [RAMALHO, 2008].

O ponto de névoa é definido como a temperatura na qual uma névoa de cristais de cera aparece em um líquido quando se encontra em condições de baixas temperaturas (Fernando *et al.*, 2007). O Regulamento Técnico nº 1 da Resolução 7/2008 da ANP não especifica nenhum limite para o ponto de névoa.

O ponto de fluidez (PF) está relacionado a cristais que crescem à medida que a temperatura diminui, criando uma rede cristalina fazendo com que o óleo não possa mais fluir (Soldi *et al.*, 2006). É a temperatura na qual a quantidade de cristais é suficiente para formar um gel no combustível, na temperatura mais baixa em que o combustível pode fluir.

O Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF) de um combustível é utilizado para calcular a temperatura mais baixa na qual um combustível flui, sem restrições. O biodiesel tem PN e PEFF mais alto quando comparado ao diesel (TANG *et al.*, 2008).

O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água (Lobo; Ferreira e Cruz, 2009).

A densidade do biodiesel, ligeiramente superior a do óleo diesel convencional, exerce efeito direto sobre o desempenho do motor. Assim, essa propriedade fluidodinâmica deve ser considerada na avaliação do funcionamento de motores a injeção por compressão (motores diesel). Como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes para cada condição de operação, a variação da densidade promove alteração da massa de combustível injetada. No entanto, valores de densidades acima das faixas de regulação podem levar à mistura de ar/combustível, o que aumenta a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. Valores baixos para a densidade podem favorecer a formação de mistura pobre de ar/combustível, levando à perda de potência do motor e ao aumento de consumo de combustível (FOLQUENIN, 2008).

O índice de iodo é a medida do seu grau de insaturação. É determinado pela quantidade de halogênio absorvido e, convencionalmente, é expresso como o peso de iodo absorvido por 100g de amostra. Para cada óleo existe um intervalo característico do valor do índice de iodo, o qual vai depender do tipo de método empregado para sua determinação (CECCHI, 2003).

O número de cetano (NC) está relacionado com a velocidade de ignição do combustível/biocombustível que corresponde ao período entre o início da injeção de combustível e o início da combustão. Assim, quanto maior for o número de cetano do combustível, melhor será sua combustão em motor diesel, pois de acordo com Wadumesthrige *et al.* (2008) o número de cetano apresenta relação inversa ao retardo da ignição. Portanto, esse número tornou-se um dos mais comuns indicadores da qualidade do óleo diesel, especialmente da qualidade/capacidade da ignição.

Valores de NC muito altos ou muito baixos podem causar problemas operacionais no motor. Caso o NC seja muito alto, a combustão pode ocorrer antes do combustível e do ar estarem adequadamente misturados, resultando em combustão incompleta e na emissão de fumaça. Se o NC for muito baixo podem ocorrer falhas no funcionamento do motor, como trepidação, aumento excessivo da temperatura do ar, aquecimento inicial lento do motor e, também fenômenos de combustão incompleta. Nos Estados Unidos, a maioria dos fabricantes de motores recomenda a faixa de NC entre 40 e 50 para seus motores (KNOTHE *et al.*, 2006).

Ponto de fulgor ou *flash point* é a menor temperatura na qual um líquido combustível ou inflamável desprende vapores em quantidade suficiente para que a mistura vaporar, logo acima de sua superfície, propague chama a partir de fonte de ignição. Os vapores liberados a essa temperatura não são, no entanto, suficientes para dar continuidade à combustão. A pressão atmosférica influi diretamente nessa determinação (CETESB, 2008).

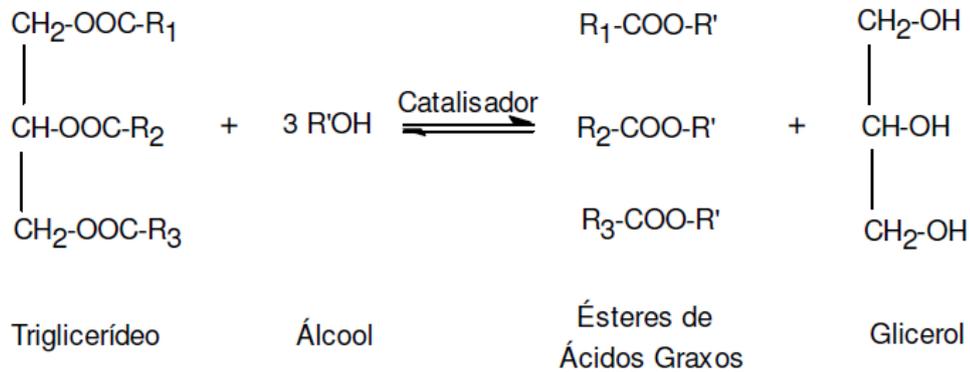
2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO

2.2.1 Reação de transesterificação

Apesar de energeticamente favorável, o uso direto de óleos vegetais como combustíveis para motores é problemático, devido a sua alta viscosidade (aproximadamente 11 a 17 vezes maior que a do óleo diesel) e baixa volatilidade, eles apresentam algumas desvantagens: combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor (Tashtoush, Al-Widyan e Al-Shyoukh, 2003) e formação de acroleína (uma substância altamente tóxica e cancerígena) pela decomposição térmica do glicerol (Schwab *et al.*, 1988). Sendo assim, o óleo deve passar pelo processo de transesterificação.

Transesterificação é o processo de transformação de um éster carboxílico em outro, através da troca do grupo RO⁻ presente no éster original, por outro grupo semelhante proveniente de um álcool na presença de um catalisador ou não, quando submetidos a condições supercríticas, para dar origem à glicerina e a mono-alquil ésteres, o biodiesel (DABDOUB, BRONZEL e RAPIM, 2009).

Este processo, também chamado de alcólise ou metólise, é o mais utilizado na transformação de óleos e gorduras em biodiesel. Este consiste na reação de um triglicerídeo com um álcool na presença de um catalisador, obtendo-se uma mistura de ésteres de ácidos graxos, biodiesel, e glicerina, principal subproduto. A Fig. 2.3 mostra o esquema geral da reação de transesterificação e, a Fig. 2.4 mostra as reações reversíveis e consecutivas. Normalmente, utiliza-se um excesso de álcool devido à reversibilidade da reação havendo, dessa forma, um deslocamento do equilíbrio no sentido de formação dos produtos.



Fonte: Macedo e Macedo, 2004.

Figura 2.3 – Esquema geral da reação de transesterificação.



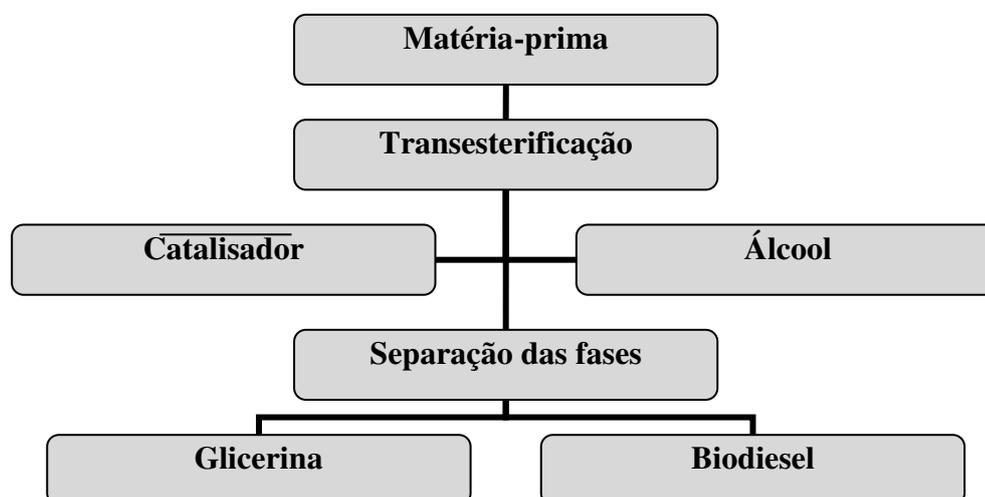
Fonte: Macedo e Macedo, 2004.

Figura 2.4 – Reações reversíveis e consecutivas, onde R1, R2, R3, e R' são radicais alquila.

A reação de transesterificação se faz necessária porque o óleo vegetal apresenta características que dificultam seu uso nos motores de combustão interna, tais como: alta viscosidade, baixa volatilidade, pobre atomização, entre outras. A viscosidade é um parâmetro importante do combustível, uma vez que implica em sua capacidade de ser atomizado e injetado no motor, em especial, a baixas temperaturas (VUJICIC *et al.*, 2010).

A produção de biodiesel via transesterificação, partindo de matéria-prima graxa qualquer, envolve as etapas de extração do óleo e preparo da matéria-prima, reação de transesterificação, separação de fases, recuperação do álcool dos ésteres, recuperação do álcool da glicerina e purificação dos ésteres (biodiesel). No Brasil, a transesterificação constitui o processo mais utilizado para a produção de biodiesel (PARENTE, 2003).

O fluxograma do processo de obtenção do biodiesel pode ser visualizado na Fig. 2.5.



Fonte: Autoria própria.

Figura 2.5 – Processo de transesterificação para obtenção de biodiesel.

2.2.2 Tipos de catalisadores

Com o objetivo de minimizar custos e aumentar a eficiência, aproximadamente 80 a 90% dos processos químicos industriais dependem de algum tipo de catalisador. Este número aumenta constantemente devido à necessidade de otimização dos processos (BLASER e STUDER, 1999).

Embora a catálise tenha participação em mais de 85% dos processos industriais - químicos, pesquisas envolvendo o tema, no Brasil, foi dado início apenas na década de 70. A maior parte dessas pesquisas eram desenvolvidas com ênfase na catálise relacionada à processos petroquímicos, com ênfase na catálise heterogênea. O avanço nas pesquisas na área de catálise homogênea, por sua vez, se deu notoriamente na década de 90. Em 1995, quando houve a criação da Divisão de Catálise da Sociedade Brasileira de Química, como consequência do reconhecimento da importância da catálise no ambiente acadêmico e industrial (DUPONT, 2002)

A área de pesquisa em catálise se encontra em constante atividade, a cada dia, novos catalisadores e novos processos catalíticos vêm sendo desenvolvidos, visando o

desenvolvimento de processos químicos mais limpos que consumam menos energia e sejam ambientalmente corretos, colaborando efetivamente no combate a poluição (WANG *et al.*, 2009).

De forma industrial, os catalisadores são de fundamental importância na produção de combustíveis utilizados nos mais variados meios de transporte, na produção de insumos em todos os ramos da química, prevenção da poluição pela minimização da geração de gases tóxicos, como subprodutos da queima de combustíveis fósseis em veículos automotores, e plantas industriais (BAIL, 2012).

A catálise pode ser definida como o fenômeno pelo qual um composto químico (catalisador) pode modificar a velocidade de uma dada reação química sem sofrer qualquer alteração química permanente, podendo ser recuperado após a reação e utilizado novamente quase que infinitamente (Chorkendorff e Niemantsverdriet, 2003). Na prática, os catalisadores têm sua vida útil bastante comprometida por uma série de tipos de desativação (Bartholomew, 2001), algumas vezes causadas por reações químicas paralelas àquela de interesse catalítico.

Há três tipos de catálise utilizados para a produção de biodiesel, a homogênea, a enzimática e a heterogênea. Diferentes fatores interferem na escolha do catalisador, por exemplo: a estabilidade térmica e a desativação, e taxa de conversão de ésteres monoalquílicos (RINALDI e SCHUTH, 2009).

2.2.2.1 Catálise homogênea

A transesterificação para a produção de biodiesel ocorre na presença de catalisadores do tipo bases (Figura 2.6) e ácidos (Figura 2.7), sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos (SUAREZ *et al.*, 2007).

A reação de transesterificação básica é catalisada 5.000 vezes mais rápida do que em uma reação catalisada por ácido (Chisti, 2008). No entanto, quando os óleos contêm quantidades significativas de ácidos graxos livres (> 4%) não podem ser convertidos em biodiesel utilizando catalisadores básicos devido à saponificação (FURUTA *et al.*, 2004).

Na Figura 2.6 encontra-se o mecanismo de reação de transesterificação utilizando bases como catalisador. O primeiro passo é a reação de uma base com álcool, produzindo o catalisador protonado e um alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do

triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados. Posteriormente, o catalisador é desprotonado, formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa que, então, reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol (GARCIA, 2006).

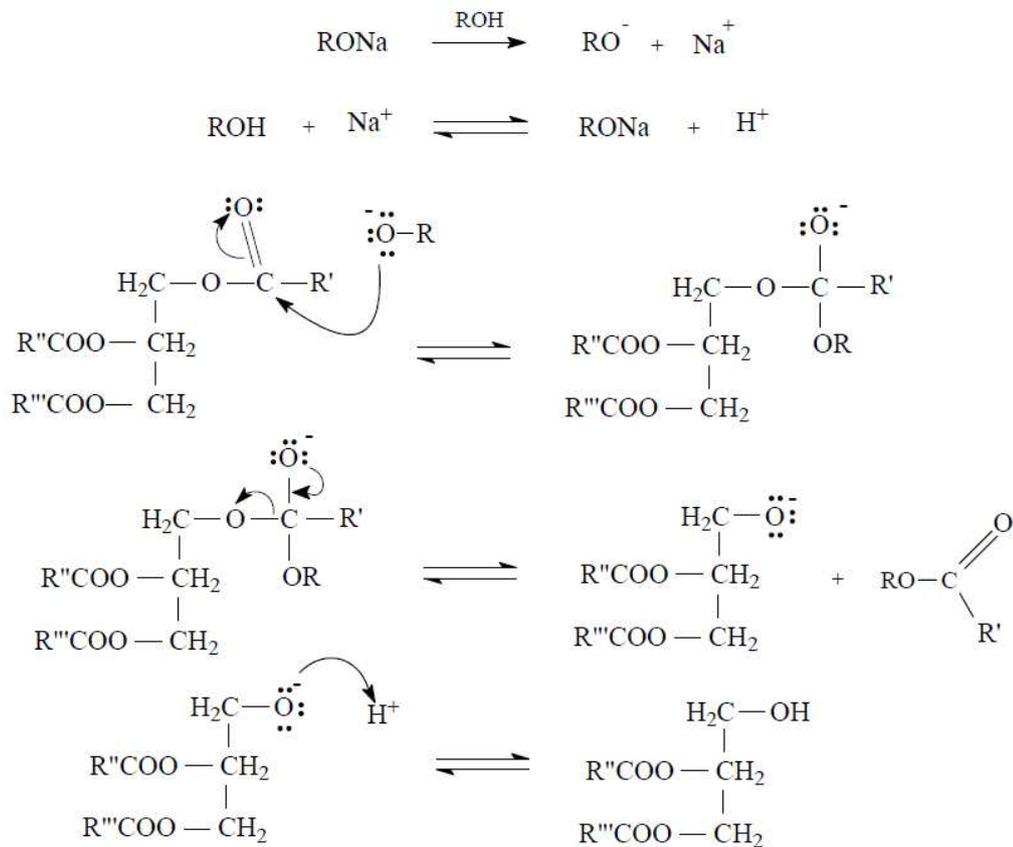


Figura 2.6 – Mecanismo de transesterificação catalisada por bases.

Fonte: VALLEE, 2009.

Os ácidos graxos livres reagem com o catalisador alcalino para produzir sabões que inibem a separação do biodiesel, glicerina e água (Canakci e Van Gerpen, 2003). O processo de produção por catálise básica predominante requer o uso de alta qualidade, de alta pureza.

A química da reação de transesterificação utilizando a catálise básica se limita a flexibilidade de matéria-prima, dependendo das características dos ácidos graxos dos óleos,

devem ser neutralizados e descartados, além disso, a remoção destes catalisadores do produto é tecnicamente difícil e, traz custos adicionais para o produto final (DEMIRBAS, 2003).

Apesar da transesterificação alcalina ser a principal tecnologia utilizada industrialmente, ela possui diversas desvantagens, como a grande dificuldade de separação do catalisador e do álcool remanescente (devido à formação de sabão), além da necessidade de várias etapas de lavagem para obtenção de um biodiesel com o grau de pureza necessário. Outra dificuldade encontrada na utilização deste processo é o grau de acidez do óleo vegetal utilizado, que deve ser baixo, para evitar a formação de sabões e para que não haja neutralização do catalisador devido à presença dos ácidos graxos livres (MAGALHÃES, 2010).

Oliveira *et al.* (2005) estudaram a produção de ésteres etílicos a partir do óleo de mamona e de soja, utilizando NaOH como catalisador. Para o óleo de mamona, as condições reacionais otimizados foram: razão molar óleo:etanol de 1:3, temperatura de 70 °C, 0,5 % (m/m) de catalisador, obtendo conversão de 96,2 %. Para o óleo de soja, chegou-se a conversão de 94,1 %, nas condições de razão molar óleo:etanol de 1:9, temperatura de 70 °C, 0,5 % (m/m) de catalisador.

Os ácidos de Brønsted são os mais utilizados na catálise ácida, dentre os quais incluem-se o HCl, H₂SO₄ (anidros) e ácidos sulfônicos (KILDIRAN, YÜCEL e TÜRKAY, 1996; SILER-MARINKOVIC e TOMASEVIC, 1998).

Embora a transesterificação em meio ácido leve a altos rendimentos, possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool/óleo, e de ser lenta, demandando longos períodos de síntese (ANDRADE *et al.*, 2005).

Na Figura 2.7 encontra-se o mecanismo de reação de transesterificação utilizando ácidos como catalisador. O primeiro passo é a ativação da carbonila, o que a torna susceptível ao ataque nucleofílico do álcool. Após a adição do nucleófilo ocorre um prototropismo intermolecular, o que permite a eliminação do diglicerídeo. A última etapa é a desprotonação da carbonila do novo éster formado. Diglicerídeo e monoglicerídeo são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol. Se houver água no meio reacional uma possível reação secundária que pode ocorrer durante a transesterificação catalisada por ácidos é a hidrólise dos triglicerídeos, ou do éster formado que, consequentemente, leva à formação de ácidos carboxílicos. Essa formação competitiva de ácidos carboxílicos reduz o rendimento em ésteres monoalquílicos (VARGAS, SERCHELI e SCHUCHARDT, 1998).

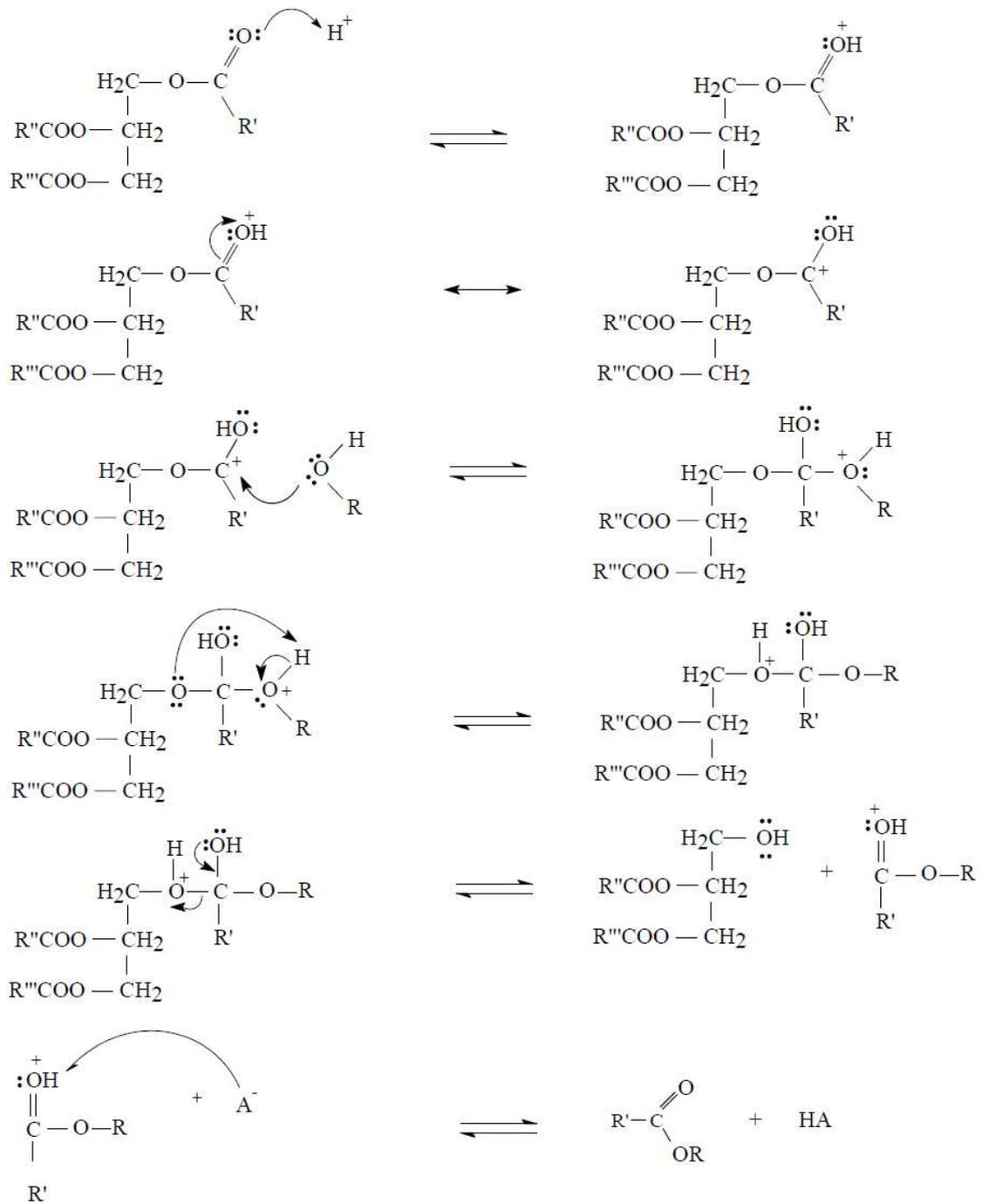


Figura 2.7 – Mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos.

Fonte: VALLEE, 2009.

A Fig. 2.8 mostra as reações secundárias que podem ocorrer durante o processo de transesterificação dos óleos vegetais.

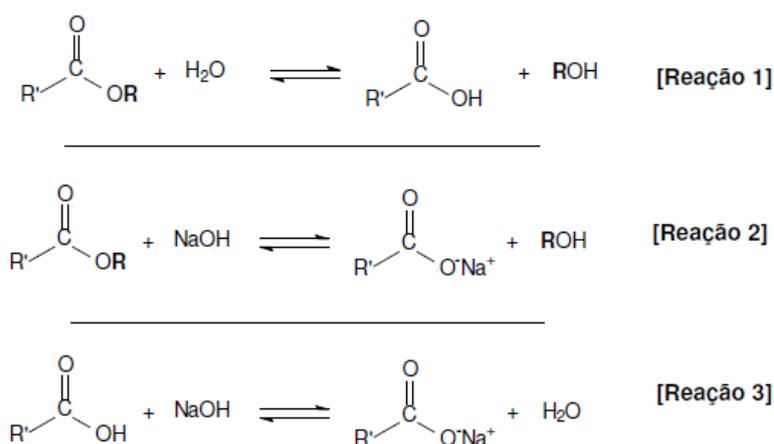


Figura 2.8 – Reações secundárias que podem ocorrer durante o processo de transesterificação dos óleos vegetais: [1] Hidrólise, [2] Saponificação e [3] Neutralização dos Ácidos Graxos Livres.

Fonte: VARGAS, SERCHELI e SCHUCHARDT (1998) adaptado por GARCIA (2006).

2.2.2.2 Catálise enzimática

Trabalhos recentes revelaram que enzimas (mais especificamente, lipases), tanto na forma livre como imobilizadas, podem ser utilizadas como catalisadores nas reações de transesterificação de triglicerídeos. Esta rota não é utilizada em escala industrial, devido principalmente, ao alto custo das *lipases* comerciais, porém, por ser uma tecnologia de baixo custo energético (opera-se a baixa temperatura e pressão), e devido ao maior grau de pureza e facilidade de separação do glicerol obtido como subproduto, nota-se um crescente investimento em pesquisas relativas a esse processo (MAGALHÃES, 2010).

A *lipase* é normalmente usado para a transesterificação, uma vez em meios não-aquosos, que apresenta uma elevada atividade catalítica e estabilidade (Gogue *et al.*, 2012) mas, eles são mais caros do que os ácidos e as bases, catalisadores homogêneos. Além disso, os alcoóis, especialmente metanol, torna-se inibidor de lipase, quando a razão molar ácido graxo/álcool é superior a 0,5 (MARCHETTI, MIGUEL e ERRAZU, 2007).

Catalisadores enzimáticos têm algumas vantagens em comparação com outros catalisadores, porque eles são insensíveis a níveis elevados de ácidos graxos livres. A reação de transesterificação enzimática necessita de condições de reação suaves, tais como a temperatura baixa (por *lipase* entre 30 e 55 °C), a fim de evitar a perda de atividade de *lipase*

(Gogue *et al.*, 2012) e fácil separação do produto final. Além disso, os catalisadores enzimáticos podem ser reutilizados, quando imobilizados sobre um substrato, mas, a degradação da atividade enzimática é relatado para a imobilização da enzima.

Na figura 2.9 são mostradas reações catalisadas por *lípases*.

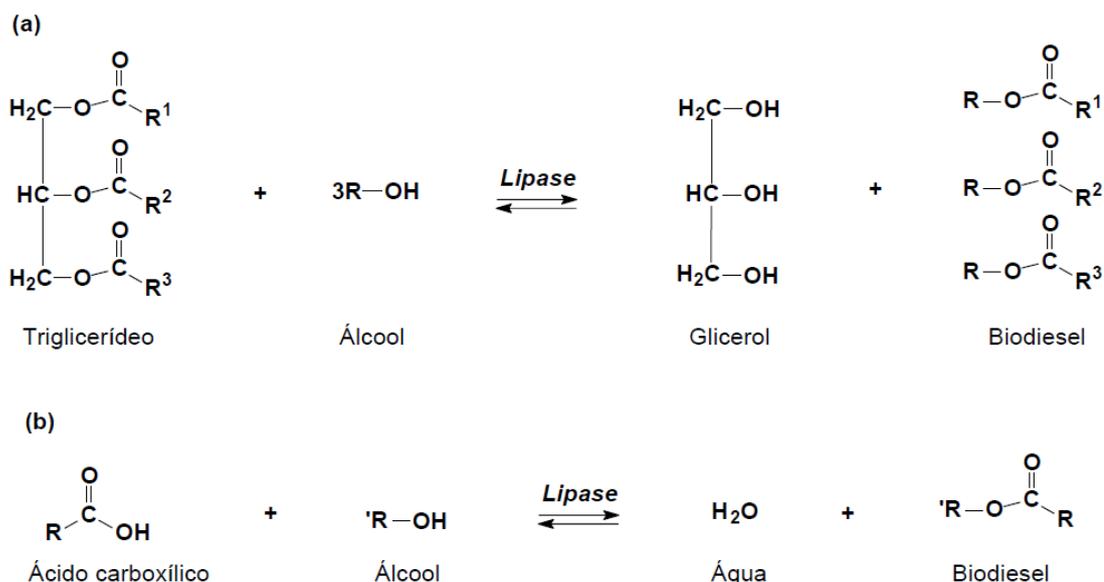


Figura 2.9 – Reações catalisadas por lípases: a) Transesterificação e b) esterificação.

Fonte: Adaptações de Li *et al.*, 2012.

2.2.2.3 Catálise heterogênea

Pesquisas sobre a produção de biodiesel através de catalisadores heterogêneos são realizadas por cientistas, a fim de obter um processo sustentável para a produção industrial e melhorar a qualidade dos biocombustíveis. A utilização de matéria-prima e catalisadores renováveis de biodiesel são os principais critérios para influenciar o rendimento e a sustentabilidade do processo. Para a tecnologia de produção de biodiesel de última geração, o catalisador heterogêneo recebeu grande atenção para o processo de fabricação simples e de baixo custo, em termos de separação fácil e alta reutilização (LEE e WILSON, 2015).

No sentido de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, sistemas catalíticos que podem ser utilizados em meio heterogêneo têm sido propostos para as reações de esterificação e transesterificação. Os catalisadores para estes processos simplificam muito

a separação e purificação dos subprodutos da reação, podem ser facilmente separados no final da reação por meio de simples centrifugação e também podem ser reutilizados (BAIL, 2012).

O custo do biodiesel pode, certamente, ser reduzido utilizando um catalisador heterogêneo em substituição ao homogêneo, pois resulta em uma maior qualidade de ésteres e glicerol, que podem ser mais facilmente separados (SERIO *et al.*, 2007).

A característica mais especial do catalisador heterogêneo são as suas propriedades que geram basicidade ácida, área superficial e porosidade que podem reagir com uma grande variedade de matéria-primas para o processo de esterificação/transesterificação (LEE e WILSON, 2015).

Além disso, o uso de catalisadores sólidos para processos heterogêneos não leva à produção de sabões via neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação de triacilgliceróis (Kim *et al.*, 2004), exceto em casos onde o catalisador básico sofre processo de lixiviação (ALONSO *et al.*, 2007).

Na Tabela 2.4 pode ser visto o rendimento de diferentes catalisadores heterogêneos utilizados na transesterificação de diferentes óleos.

Tabela 2.4 – Rendimento de diferentes catalisadores heterogêneos utilizados na transesterificação de diferentes óleos

Óleo	Catalisador	Rendimento (%)
Colza	Mg-Al HT	90,5
Soja	WO ₃ /ZrO ₂	90
	CaO, SrO	95
	ETS-10	94,6
	MgO, ZnO.Al ₂ O ₃	82
Girassol	CaO/SBA-14	95
Palmeira	Mg-Al.CO ₃	86,6
<i>Jatropha curcas</i>	CaO	93

Fonte: Adaptado por KHURSHID, 2014.

Entre os óxidos de metais alcalino-terrosos, o óxido de cálcio (CaO) é o catalisador heterogêneo mais usado para a transesterificação com rendimento elevado, 98% durante o primeiro ciclo de reação (Singh Chouhan e Sarma, 2011). Quando o catalisador CaO foi

modificado com lítio observou-se um aumento rendimento de biodiesel, uma vez que o lítio melhorou a superfície básica do catalisador e aumentou a formação do cálcio.

Yan *et al.* (2009) desenvolveram catalisadores heterogêneos a partir de zinco e óxido misto de lantânio para produção de biodiesel, a partir de óleo com elevado teor de ácidos graxos livres. O catalisador foi considerado ativo em ambos os processos (transesterificação e esterificação simultâneos) e também proporcionou o aumento dos sítios ácidos e de bases da superfície. O rendimento mais elevado, de 96% de ésteres metílicos de ácidos graxos, foi encontrado utilizando temperatura de reação de 170-220 °C e tempo de 3 h, mesmo quando foi utilizado óleos não refinados ou resíduos.

Song *et al.* (2010) estudaram a utilização de acetato de zinco para a esterificação de ácido oléico em uma autoclave. E observaram uma conversão de 95%, quando as condições da reação foram de 220 °C e 6,0 MPa ,com relação molar de metanol/ácido oléico de 4:1, e 1,0% de acetato de zinco como catalisador.

Pugnet *et al.* (2010) estudaram a reação de transesterificação do óleo de colza utilizando um catalisador $ZnAl_2O_4$ heterogenizado. Eles obtiveram rendimento ótimo de 90% de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (FAME) nas condições de 200 °C, com 4% de catalisador, razão molar de álcool/óleo = 27: 1 e tempo de reação de 6 horas.

Analisando diferentes catalisadores sólidos Zabedi *et al.* (2009) identificaram alguns que podem ser utilizados para a produção de biodiesel, como pode ser visto na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Diferentes catalisadores sólidos utilizados para a produção de biodiesel

Catalisador	Condições de operação	Rendimento
Óxido de magnésio	T=523 °C, P=24 MPa, t_r =10 min	99%
Óxido de cálcio	T=60 °C, t_r =100 min, razão molar álcool/óleo=13:1	94%
Óxido de zinco	T=300 °C, t_r =1 h, razão molar álcool/óleo=6:1	86,1%
Óxido de sulfato de titânio	T=230 °C, t_r =8 h, razão molar álcool/óleo=12:1	90%
Hidrotalcita de Mg-Al	T =215-225 °C, t_r =8 h, catálise contendo 1% de água e etanol/óleo 0,45	94%

Xie e Zhao (2014) estudando os catalisadores heterogêneos de CaO-MoO₃ preparados por método de impregnação incipiente e aplicados ao processo de transesterificação de óleo de soja para produzir biodiesel, observaram que o catalisador de 40% e calcinado a 550° C mostrou a melhor atividade catalítica. Ao utilizar um catalisador de 6% em peso com uma razão molar de metanol:óleo de 50:1 ao refluxo de metanol, foi obtida a conversão de óleo de 83,2% após 50 h de reação poderia ser conseguida através do catalisador sólido. Além disso, o catalisador pode ser facilmente recuperado e reutilizado sem perda significativa de atividade.

O CaO apresenta bons resultados para área superficial e volume de poros. Devido a isso, o CaO tem alto potencial para aplicações como catalisador, além de ser de baixo custo. Em estudos utilizando o CaO derivado de lima hidratada como catalisador na transesterificação de óleo de palma para biodiesel Roschat *et al.* (2016) obtiveram conversão de FAME em mais de 97% de rendimento, sob as condições ideais de catalisador de 6% do catalisador, proporção molar de metanol:óleo de 15:1, temperatura de reação 65° C e velocidade de agitação de 200 rpm.

Os mesmos autores ainda avaliaram os efeitos da quantidade de água, e observaram, que o catalisador pode tolerar um teor de água de até 5%. Devido a estes resultados, os autores concluíram que o catalisador utilizado, além de ser de baixo custo, mostrou excelente atividade catalítica na produção de biodiesel.

Em estudos utilizando o CaO suportando em nanopartículas de Au na transesterificação de óleo de girassol para biodiesel, Bet-Moushoul *et al.* (2016) observaram que os catalisadores mostraram atividade catalítica superior, com conversão em condições otimizadas de 90 a 97% (65 ° C; proporção molar de metanol:óleo de 9:1; tempo de reação de 3 h e 3% do catalisador). Além disso, o catalisador pode ser reutilizado em 10 ciclos sem perda significativa de atividade.

Delesma *et al.* (2017) estudaram a viabilidade de obter biodiesel através de um catalisador de Triacetina suportado de ouro. A transesterificação utilizando a Triacetina como catalisador é possível por atração de Van Der Waals e, apesar de sua nobreza, o Au é capaz de catalisar as reações que produzem biocombustíveis. A densidade dos estados indicou que a natureza da estrutura eletrônica do Au é preservada após a interação com as porções orgânicas. Isto pode ser evidencia uma melhor estabilidade do catalisador Au (111) através da reação global. A análise de transferência de carga revelou que a oxidação da superfície do Au ajuda na transesterificação da triacetina e indica que o ouro desempenha um papel importante

neste processo catalítico. Tais resultados podem fornecer informações fundamentais sobre o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel.

Em avaliação de catalisador ácido heterogêneo, zircônia-tungstênio ($\text{WO}_3 / \text{ZrO}_2$), para a conversão de lipídios de microalgas (*S. obliquus*). Guldhe *et al.* (2017a) observaram que eficiência catalítica do catalisador de zircônia-tungstênio mostrou-se semelhante aos catalisadores ácidos e enzimáticos homogêneos, em termos de eficiência de conversão, parâmetros de reação, consumo de energia e reutilização. O catalisador estudado ainda apresentou conversão máxima de biodiesel de 94,58% a uma temperatura de 100 ° C, proporção molar de metanol:óleo 12: 1 e 15% da quantidade de catalisador, com base no peso do óleo em 3 h. A maioria das propriedades de combustível do biodiesel sintetizado pela conversão catalítica de zircônia-tungstênio dos lipídios de microalgas cumprem as especificações estabelecidas pelas normas ASTM e EN.

Em outro estudo utilizando catalisador de cromo-alumínio misturado com óxido para a conversão de lipídios de microalgas (*S. obliquus*), Guldhe *et al.* (2017b) obtiveram conversão de até 98,28% FAME em 4 h de reação. Podendo ser reutilizado até 4 ciclos sem perda considerável na conversão dos FAME, numa proporção de metanol para óleo de 20:1.

Chang *et al.* (2017) utilizaram catalisador de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suportado em nanopartículas de Fe_3O_4 para produção de biodiesel em sistema de aquecimento por microondas, a partir de mistura de óleo de *Jatropha* e mamona 1:1. O processo de suporte de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em nanopartículas de Fe_3O_4 , aumentou a área superficial específica em aproximadamente 40%, o que melhorou a atividade catalítica. O rendimento em ésteres metílicos foi de 95%, obtido utilizando um catalisador com uma razão de Ca:Fe de 7:1, temperatura de 65 ° C, proporção de metanol:óleo de 12:1 e tempo de reação de 35 min. O catalisador mostrou-se reutilizável, facilmente reciclável, e sua atividade muito estável, apenas 2% do catalisador foi perdido e o rendimento foi 3% menor após dez aplicações sucessivas.

Teo *et al.* (2017) desenvolveram um nanocatalizador superbásico a partir de casca de ovo de *Gallus domesticus*. Sua atividade catalítica foi estudada para a produção de biodiesel a partir do óleo cru de *Jatropha curcas* (JCO) via glicerólise e transesterificação com metanol à pressão atmosférica. Observou-se que a redução da acidez variou com as condições de reação variáveis. O rendimento de FAME mais elevado, de 97%, foi obtido quando a reação quando submetida à temperatura de 60° C durante 300 minutos, enquanto a 90° C obteve-se o rendimento FAME máximo, de 98%, após 120 min. Os autores acrescentam que o uso de nanocatálise superbásico é um método promissor para converter óleos em biodiesel.

Kamel *et al.* (2017) testaram um catalisador heterogêneo na transesterificação de dois óleos não comestíveis (óleo de cozinha residual e óleo de *Jatropha*) para a produção de biodiesel. Os resultados mostraram que aumentar o tempo de operação, a relação molar de álcool:óleo e a concentração do catalisador aumentam a conversão para biodiesel, mas apenas em certa medida. O aumento da velocidade de agitação foi benéfica para o processo, verificando as condições ótimas de 2 h de aquecimento, relação álcool:óleo de 6:1, 1% da porcentagem do catalisador e agitação de 400 rpm. Nestas condições, a conversão em biodiesel atingiu 93,95 e 93,27% para o óleo de cozinha residual e o óleo de *Jatropha* (pinhão roxo), respectivamente.

2.2.3 Carvão ativado (CA)

A primeira aplicação do carvão ativado no setor comercial ocorreu na Inglaterra, em 1974, como agente de descoloração na indústria de produção do açúcar. A primeira aplicação em grande escala ocorreu em 1854, quando o prefeito de Londres ordenou a instalação de filtros de carvão vegetal em todos os sistemas de ventilação de esgotos para eliminar os odores desagradáveis. Em 1872, máscaras gasosas com filtros de carvão foram usadas em indústrias químicas para impedir a inalação de vapores de mercúrio (BRANDÃO, 2006).

O carvão ativado é um material carbonáceo de estrutura porosa, apresentando uma pequena presença de heteroátomos, principalmente oxigênio, ligados aos átomos de carbono. É caracterizado por possuir uma elevada área superficial específica e porosidade altamente desenvolvida, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto em fase líquida quanto gasosa (MACEDO, 2005).

A estrutura do carvão ativado é basicamente constituída por uma base grafitica (Figura 2.10), em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, tais quais, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais. A estrutura de um carvão ativado pode ser visualizada como faixas de compostos aromáticos, ligadas entre si, assemelhando-se a uma mistura de “raspas de madeira” com espaços vazios de dimensões variáveis entre as camadas, constituindo os poros (COUTO, 2009).

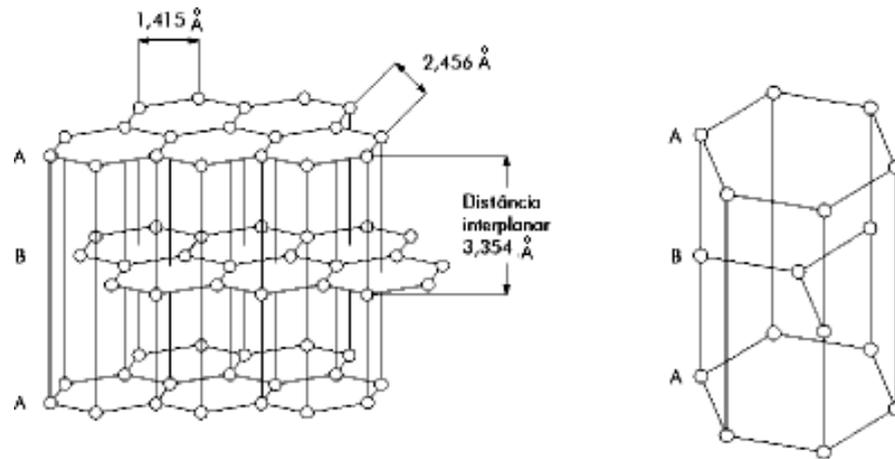


Figura 2.10 – Estrutura hexagonal do grafite.
 Fonte: OLIVEIRA *et al.* (2000); Othmer e McKetta (1964).

Suas características variam conforme o tamanho, volume e distribuição dos poros e a presença de diferentes grupos funcionais em sua superfície (Utrilla *et al.*, 2011). O conhecimento dessas características permite a seletividade na adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos (CANSADO *et al.*, 2012).

O carvão ativado é 100 vezes mais poroso que o carvão comum, como pode ser visto na Figura 2.11. Além disso, seus poros podem ter diversas formas (Figura 2.12).



Figura 2.11 – Porosidade do carvão comum e ativado.
 Fonte: Mundo Educação.

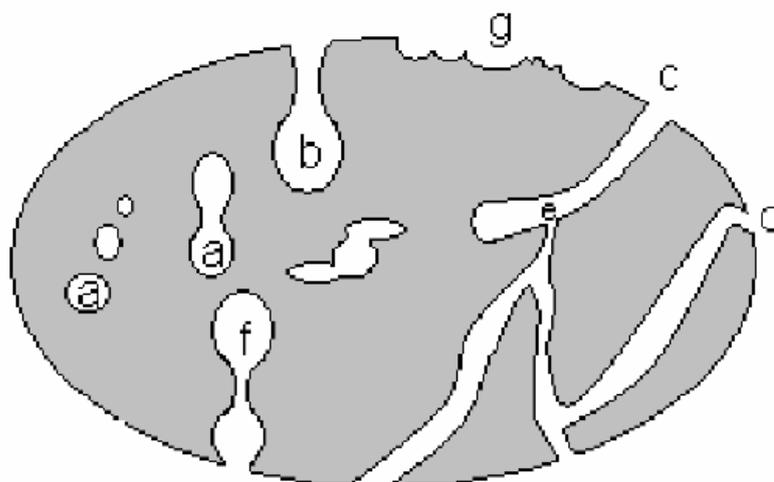


Figura 2.12 – Representação dos diferentes tipos de poro: (a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares. A letra (g) representa a rugosidade da superfície.
 Fonte: GIMENEZ, FERREIRA e ALVES, 2004.

Durante o processo de obtenção do carvão ativado, a matéria-prima passa pela etapa de carbonização da matéria carbonácea. Esta etapa é caracterizada pela pirólise da matéria carbonácea em atmosfera inerte, visando à eliminação de matérias voláteis e elementos que não constituem diretamente o arranjo carbônico, mantendo-se dessa forma um esqueleto carbonizado. Sendo realizado de tal forma que este aquecimento contínuo possibilite a obtenção de uma estrutura parcialmente ordenada de cadeia curta, com formação de lamelas gráficas distorcidas (ROUQUEROL, ROUQUEROL e SING, 1999).

No processo de preparação do carvão ativado, os dois métodos mais comumente utilizados são as ativações química ou física. A ativação química tem sido objeto de diversos estudos e apresenta algumas vantagens, como por exemplo, uso de menor temperatura de pirólise, maior rendimento e obtenção de material com maior área superficial específica (MOHANTY, DAS e BISWAS, 2005; GERÇEL *et al.*, 2007).

No processo de ativação química são utilizados reagentes ativantes com propriedades ácidas, tais como $ZnCl_2$, H_3PO_4 , HCl e H_2SO_4 (Guo e Rokstraw, 2007), além de reagentes básicos como KOH e $NaOH$. Dentre esses agentes ativantes, o cloreto de zinco é o reagente mais extensivamente utilizado na preparação de carvão ativado (Mohanty, Das e Biswas, 2005), porém, apesar de permitir um bom desenvolvimento de poros, apresenta elevado custo

e exige elevadas temperaturas nas ativações, em média 700 °C (NAMASIVAYAM e SANGEETHA, 2006; AZEVEDO *et al.*, 2007).

As elevadas temperaturas desenvolvem óxidos básicos na superfície e nas cinzas do CA, os quais são responsáveis por uma elevação do pH quando em solução (SILVA e TAVARES, 2013). Como as temperaturas modificam as propriedades de pH do carvão ativado, quando em solução, pode ser utilizado como catalisador da reação de transesterificação.

2.2.3.1 Matérias-primas utilizadas para a produção de Carvão Ativado

O desenvolvimento de catalisadores de a partir de CA apresenta diversas vantagens, sendo a principal vantagem o aproveitamento de materiais que seriam descartados, muitas vezes, de forma inadequada.

Grandes quantidades de resíduo de candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) Macleish), são gerados pela extração de óleo essencial a partir da madeira. Borges *et al.* (2015) utilizaram este resíduo para produção de CA em diferentes temperaturas e tempos de ativação. Os carvões ativados obtiveram área superficial (BET) estimada com valores entre 303 e 1036 m²/g.

De Sales *et al.* (2015) estudaram a produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir de sabugo de milho. E obtiveram um carvão ativado com elevada área superficial específica, correspondente a 501 m²/g. Em aplicação do CA na adsorção dos corantes alaranjado G e azul de metileno revelaram que o carvão ativado obtido quimicamente do sabugo de milho foi bastante promissor, visto que a capacidade máxima de remoção para os corantes estudados foi comparativamente superior a uma grande quantidade de adsorventes reportados na literatura.

O CA de casca de arroz foi sulfonado com ácido sulfônico concentrado sob várias condições, e avaliado na esterificação de ácido oleico com metanol (Authority, 2013). As conversões elevadas foram obtidas a 110° C em 2 h para uma proporção molar de álcool:óleo de 4:1, com o catalisador reciclável e ainda fornece 84% de oleato de metila após sete ciclos de reutilização, apesar de perder 23% do S inicial através da lixiviação.

Cascas de amendoim processadas de forma semelhante à acima descrita, também produzem um forte catalisador ácido (Zeng *et al.*, 2014). Este catalisador deu 490% de

conversão de óleo de semente de algodão em transesterificação com metanol, numa proporção molar de metanol:óleo de 9:1.

Materiais carbonados sulfonados mostram atividade promissora para a transesterificação de óleos, geralmente proporcionando maiores taxas de produção de biodiesel, e ainda, dar destino à resíduos que poderiam poluir o meio ambiente.

Carvão ativado de *Calophyllum inophyllum* a partir de sulfonização foram testados em esterificação e transesterificação simultânea de óleo de semente da própria semente. Eles observaram que a atividade de esterificação foi influenciado pelo equilíbrio de sítios hidrofóbicos / hidrofílicos no carbono que afetou a difusão e adsorção de substratos de óleo. Este equilíbrio e propriedades de superfície relacionadas variaram com as condições de carbonização e sulfonação empregadas (DAWODU *et al.*, 2014).

O carbonato de casca de arroz foi sulfonado com ácido sulfônico concentrado sob várias condições, e avaliado na esterificação de ácido oleico com metanol (Authority, 2013). As conversões elevadas foram obtidas a 110 ° C em 2 h para uma proporção molar de álcool:óleo de 4: 1, com o catalisador reciclável e ainda fornece 84% de oleato de metila após sete ciclos de reutilização, apesar de perder 23% do S inicial através da lixiviação.

Resíduo não comestível e proveniente da extração do óleo de Tamanu da semente *Calophyllum inophyllum* têm sido utilizada para material carbonáceo para produzir um catalisador de ácido sólido derivado de biomassa via sulfonação (DAWODU *et al.*, 2014). Os catalisadores resultantes, que compreendem aleatoriamente folhas aromáticas amorfas orientadas de baixa área superficial (0,2 a 3,4 m²/g) e densidades de ácido variáveis (0,6 a 4,2 mmol/g).

2.2.3.1.1 Aproveitamento da Torta de Mamona

A torta de mamona é obtida pela extração mecânica do óleo, apresenta 13% de óleo (COSTA *et al.*, 2004) e corresponde a aproximadamente 55% do peso da semente (AZEVEDO e LIMA, 2001), gerando um rendimento de 550kg de torta para cada tonelada de semente processada.

Com a finalidade de evitar problemas ambientais e promover o aproveitamento deste material, tem-se aplicado na alimentação animal, desde que a torta de mamona seja

destoxificada, uma vez que esta matéria-prima contém a ricina que é uma propriedade tóxica quando ingerida.

A torta de mamona pode ser considerada com um concentrado protéico por apresentar alto teor de proteína, aproximadamente 34,54% (SILVA *et al.*, 2014).

Bueno *et al.* (2014) avaliaram o efeito da inclusão de torta de mamona destoxificada na ração sobre o desempenho e a qualidade interna e externa dos ovos de poedeiras comerciais. Eles concluíram que a torta de mamona destoxificada pode ser incluída na ração de poedeiras em até 5,7% para otimizar o desempenho e não alterar a qualidade interna e externa dos ovos.

Furtado *et al.* (2014) avaliaram a influência de métodos alternativos de destoxificação da torta de mamona sobre o balanço de nitrogênio e avaliação ruminal em ovinos. Os autores concluíram que as rações com métodos de destoxificação da torta de mamona promoveram moderadas alterações no balanço de nitrogênio com destaque para a torta de mamona autoclavada e torta de mamona tratada com calcário calcítico. Os ovinos machos apresentaram balanço de nitrogênio superior às fêmeas. Os valores de pH e N-NH₃ mantiveram-se dentro dos parâmetros normais da espécie ovina, sendo pouco influenciados pelas rações.

Também em estudos para avaliar a influência de níveis de substituição do farelo de soja pela torta de mamona destoxificada em rações sobre os parâmetros ruminais de ovinos mestiços de Morada Nova, Alencar *et al.* (2011) concluíram que a torta de mamona destoxificada em substituição do farelo de soja promove poucas alterações nos parâmetros ruminais em dietas para ovinos.

Além destas aplicações, a torta de mamona pode ser utilizada para a produção de carvão ativado, como meio de aproveitamento de resíduos.

2.2.4 Processo de pilarização do Carvão Ativado

O processo de pilarização tem sido utilizado em argilas. Consiste na troca iônica entre íons presentes nos espaços interlamelares (Na⁺ e Ca⁺⁺) de uma esmectita com polihidroxicações, originando preliminarmente uma argila intercalada, ou seja, a esmectita com o polihidroxicação em sua estrutura na região interlamelar (CAÑIZARES *et al.*, 1999; BAHAMONDO *et al.*, 2001).

Na figura 2.13 pode ser observado a representação esquemática na região interlamelar.

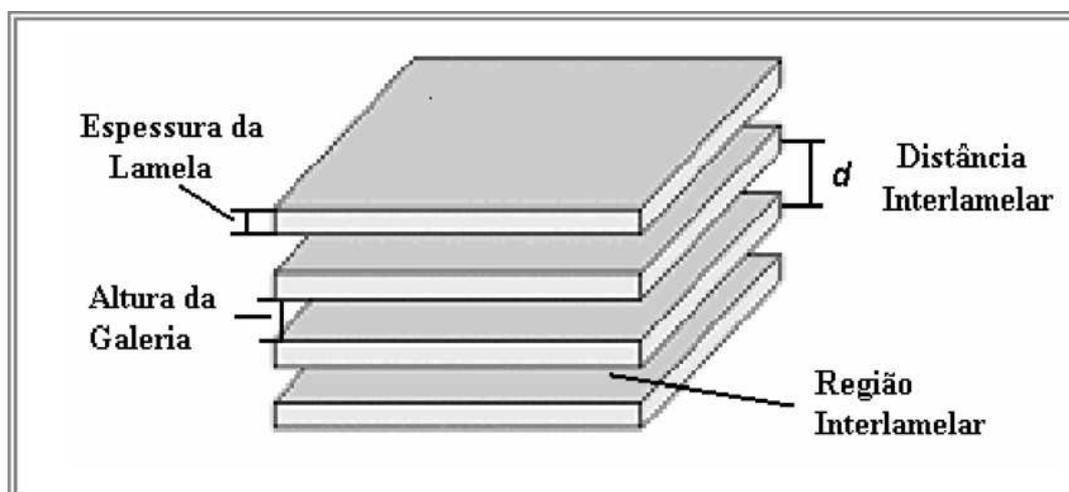


Figura 2.13 – Descrição da região interlamelar.

Fonte: GIMENEZ, FERREIRA e ALVES, 2004.

Através da calcinação, em temperaturas variadas (300, 450, 600 e 700 °C), é produzida a desidroxilação do íon intercalante resultando óxidos com estrutura rígida que recebem o nome de pilar (Figura 2.14). Os pilares funcionam como sustentadores da estrutura esmectítica quando esta é submetida a altas temperaturas, além disso, é conferido ao sistema maior caráter ácido, devido aos grupos funcionais formados na parte externa dos pilares e da ligação pilar lamela que também produz sítios ácidos (VOLZONE, 2001).

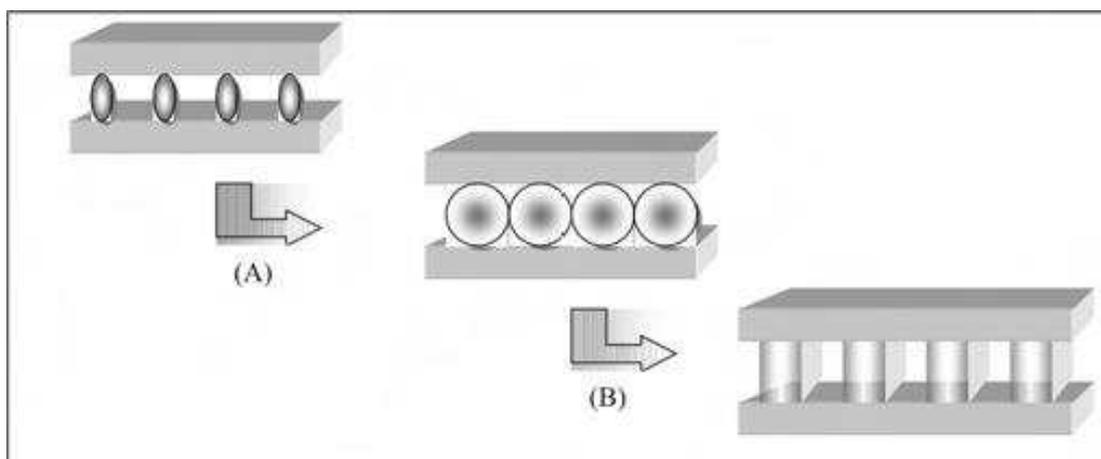


Figura 2.14 – Representação esquemática do processo de pilarização adaptado por Guerra *et al.*, 2005.

2.3 Matérias-primas com potencial para a produção de biodiesel

O Brasil mostra-se como potencialidade de produção, por ter grande produção de matérias-primas que podem ser utilizadas para este fim, por possuir clima tropical, bem como grande extensão territorial, favorecendo assim, o desenvolvimento de diversas culturas.

As matérias-primas mais comumente utilizadas para fabricação de biodiesel são óleos vegetais (óleo de soja, girassol, amendoim, dendê, pinhão-manso, mamona, etc.), gordura animal e óleo residual. São fontes de triacilglicerídeos, substâncias insolúveis em água (Hartman e Esteves, 1982; Pighinelli, 2007). Óleos vegetais apresentam maior número de insaturações na cadeia, de modo que se apresentam no estado líquido a temperatura ambiente. Já a gordura animal, por conter menor percentual de insaturações, pode-se apresentar também no estado sólido à temperatura ambiente.

Os diferentes tipos de ácidos graxos contidos nos triglicerídeos proporcionam diferentes propriedades físico-químicas. Este fato permite realizar uma classificação com base no perfil ou composição de ácidos graxos. Como cada ácido graxo desenvolve propriedades físicas e químicas peculiares, o perfil de ácidos graxos é o fator de maior influência sobre as propriedades dos óleos vegetais em relação à sua origem (KNOTHE, 2005). As composições, em ácidos graxos, para algumas espécies oleaginosas estão descritas na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Composição percentual média dos ácidos graxos de óleos vegetais

Ácidos graxos	Óleo vegetal (%)				
	Soja	Mamona	Algodão	Gergelim	Canola
Palmítico (16:0)	7	-	-	-	2,5
Esteárico (18:0)	2	-	-	-	0,8
Oleico (18:1)	34	3	22	46	61,5
Linoleico (18:2)	51	4	52	46	15
Linolênico (18:3)	-	-	1	-	5
Ricínoléo (18:1, 1,2-OH 9c)	-	90	-	-	-

Fonte: Adaptado por FERREIDON, 2005.

2.3.1 Matérias-primas de estudo

2.3.1.1 Óleo de algodão

A cultura do algodoeiro, tanto herbáceo como arbóreo, é uma das mais importantes no Brasil. É uma planta singular, pois é fibrosa e oleaginosa, com teor de óleo variando entre 14 a 25% (BELTRÃO, 2003), do qual 1-2% é de ácido graxo mirístico, 18-25% de palmítico, 1-25% de esteárico, 1-2 de palmitoléico, 17-38% de oléico e 45-55% de linoléico (SOLOMONS, 2002).

A cultura do algodão, que utiliza um dos melhores pacotes tecnológicos, aumentou sua produtividade em mais de 400%, nesses últimos 40 anos. A safra de algodão está estimada em 939,1 mil hectares, 1,7% menor do que a ocorrida no exercício passado. Na Região Nordeste, segunda maior produtora do país, o levantamento indicou forte redução da área (12%), comparada com à safra anterior. No extremo oeste da Bahia, o cultivo ocupa cerca de 201,6 mil hectares, com cultivos de sequeiro e irrigado com pivô central, caracterizado por propriedades de grande porte. A produtividade média esperada é de 4.200 kg/ha de algodão em caroço, sendo a melhor produtividade observada nos últimos anos. A colheita foi iniciada em maio e já atingiu 50% da área (CONAB, 2017).

A utilização mais comum do algodão refere-se às plumas, que têm muitas utilidades, principalmente na fiação e tecelagem, enquanto que das sementes são obtidos óleo para alimentação humana e farelo para ração animal, além de grande número de produtos secundários. A Embrapa Algodão desenvolveu algumas cultivares para as condições do cerrado, entre elas pode-se destacar: BRS ITA 96, BRS Facual, BRS Antares e BRS Itauba, pois são indicadas para os produtores familiares pela sua alta resistência múltipla a doenças, rusticidade e por poderem ser trabalhadas com baixos custos, além de serem bem adaptadas para colheita manual, tendo aqui sua função social dentro da cadeia do biodiesel (SLUSZZ e MACHADO, 2006).

Tem sido demonstrada a viabilidade do uso do óleo de algodão como matéria prima para a produção de biodiesel. Dantas *et al.* (2006) obtiveram uma conversão de 98,6% do óleo em ésteres etílicos, apresentando as seguintes características físico-químicas: índice de acidez 0,55 mg KOH/g, densidade 0,876 a 20 °C (g/cm³), índice de saponificação 199, índice de iodo 99,9 g I₂/100g, índice de cetano 44 mínimo e ponto de fulgor de 160 °C.

2.3.1.2 Óleo de mamona

No Nordeste, a mamona consolidou-se como importante alternativa para a região Semiárida e pela sua capacidade produtiva se apresenta como alternativa para os estabelecimentos de agricultura familiar. Enfatiza-se, que ainda são incipientes as pesquisas de novas variedades e de tecnologias de manejo da mamona, o que faz com que em termos de inclusão social, caso os produtores não sejam preparados para enfrentar um ambiente competitivo, não suportem a concorrência da produção nas novas áreas, com um pacote tecnológico e capital intensivo. O estado do Maranhão apresenta uma peculiaridade, pois se situa na transição entre o Semiárido, o Cerrado e a Amazônia, apresentando potencial para alternativas perenes, como o babaçu, planta nativa da região (SLUSZZ e MACHADO, 2006).

As estimativas para a safra 2016/17 é de recuo de área plantada, alcançando 27,9 mil hectares, que representa decréscimo de 12,3% em relação à safra passada, que foi de 31,8 mil hectares. Na Bahia, o cultivo de mamona ocupa a área de 21,1 mil hectares. Nessa safra quatro mil hectares são plantas remanescentes da safra passada e 17,1 mil hectares são de plantio novo. A estimativa é que sejam produzidas 10,4 mil toneladas de grãos. Os números da safra atual representam acréscimo de 0,5% na área cultivada e redução de 18,8% na

produção. A severidade do clima, com prolongada estiagem, comprometeu o desenvolvimento das plantas de mamona (CONAB, 2017).

Ainda segundo a CONAB (2017), no Ceará, as áreas de plantio da mamona reduziram em relação à safra 2015/16 para a atual devido à diminuição do incentivo da Petrobras através do programa de Biodiesel. Como exemplo, tem-se o município de Quixadá, que este ano não realizou o plantio. Em Pernambuco a falta de rentabilidade e a paralisação do programa do biodiesel, que fomentava o cultivo da referida lavoura, inviabilizou o seu plantio no estado. Além disso, a mamona apresenta riscos de intoxicação aos rebanhos, principal fonte de renda de boa parte dos agricultores.

O óleo da mamona é o principal produto da planta, possuindo diversos usos, dentre eles: lubrificante de turbinas, fabricação de náilon e resinas, tecidos, adesivos, cosméticos, fios, tubos plásticos e tintas aproveitadas em pinturas de automóveis e em impressoras, além de ser componente também utilizado nas telecomunicações e na biomedicina. Deve-se ainda, dar destaque aos sub-produtos dessa planta, como a torta de mamona, que é o mais tradicional e importante deles, e é obtida como residual da extração do óleo das sementes. Seu uso, predominantemente, tem sido como adubo orgânico e é de boa qualidade, eficiente na recuperação de terras esgotadas, não pode ser utilizada na alimentação animal devido à presença da ricina, uma substância tóxica quando ingerida pelos animais ou humanos. Além disso, o óleo de mamona tem grande potencialidade de aplicação para a produção de biodiesel que a mamona, tendo em vista seu elevado teor de óleo (SLUSZZ e MACHADO, 2006).

A mamoneira é considerada a principal oleaginosa para produção de biodiesel, da Região Nordeste. Com o advento do Programa de Biodiesel do Governo Federal, a mamona projetou-se nacionalmente como a principal alternativa para o Semiárido nordestino, principalmente pelo seu potencial de renda para pequenos produtores familiares, tornando-se de grande importância socioeconômica.

O óleo de mamona é conhecido como óleo de rícino, não alimentício, cerca de 90% do óleo é principalmente do ácido ricinoléico. O ácido ricinoléico tem uma ligação insaturada e pertence ao grupo dos hidroxiácidos e se caracteriza por seu alto peso molecular (298) e baixo ponto de fusão (-5 °C). O grupo hidroxila presente no ácido ricinoléico confere, ao óleo de mamona, a propriedade exclusiva de solubilidade em álcool (WEISS, 1983; MOSHKIN, 1986).

No entanto, o biodiesel produzido a partir da mamona tem um grande problema por apresentar uma viscosidade relativamente alta, quando comparado ao diesel. Para minimizar

este problema, tem-se utilizado o biodiesel de mamona em misturas com o óleo mineral com o intuito de corrigir tal distorção. Além disso, estudos mostram que a lubricidade do biodiesel de mamona é maior, que dos biodieseis produzidos a partir de outras matérias primas (PARENTE, 2003).

Embora o biodiesel de mamona possua densidade e viscosidade acima do limite especificado para o óleo diesel, uma proporção deste biocombustível pode ser adicionado ao diesel de petróleo, mantendo o mesmo dentro da especificação da ANP (Agência Nacional do Petróleo), mantendo o baixo ponto de inflamabilidade ou fulgor (>208 °C), elevada estabilidade térmica e elevado número de cetano (EMBRAPA, 2008).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

3.1.1 Obtenção dos óleos

O óleo de mamona foi adquirido da empresa Mundo dos Óleos, localizada em Brasília-DF, obtido por prensagem a frio e filtração.



Figura 3.1 – Óleo de mamona.
Fonte: Própria.

O óleo de algodão refinado comercial foi adquirido em unidades comerciais da cidade de Campina Grande-PB.



Figura 3.2 – Óleo de algodão.
Fonte: Própria.

3.1.2 Obtenção da torta de mamona

As sementes de mamona foram adquiridas na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) da cidade de Campina Grande.

Em seguida, as sementes foram prensadas em prensa manual para extração de óleo a frio, para a obtenção da torta de mamona (Figura 3.3).



Figura 3.3 – Torta de mamona.

Fonte: Própria.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização da biomassa da torta de mamona

Para a caracterização da biomassa da torta de mamona foram realizadas algumas análises, com o intuito de auxiliar na definição das variáveis a serem estudadas no processo de obtenção do Carvão Ativado (CA). Tais análises estão descritas na Figura 3.4.

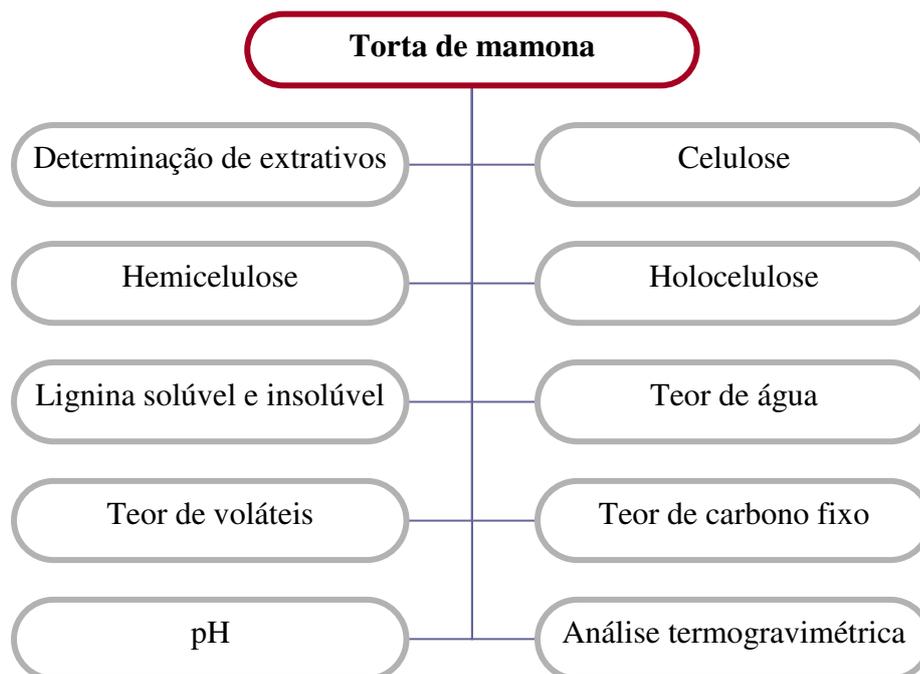


Figura 3.4 – Descrição das análises realizadas na Torta de mamona.

3.2.1.1 Estrutura da Biomassa

As análises da estrutura da biomassa foram realizadas no Laboratório de Química da Biomassa (LQB), pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.1.1.1 Determinação de extrativos (Norma Tappi T204)

Em uma aparelhagem limpa e desengordurada para extração por Soxhlet, foi colocado um cartucho de papel filtro com aproximadamente 4,0 g de matéria vegetal seca.

Ao balão de vidro, foi adicionado 150 mL do solvente e conectado ao extrator. O conjunto balão-extrator foi colocado em uma manta aquecedora e conectado ao condensador. Foi ajustado o número de refluxos para não inferior que 24 refluxos no período de quatro a cinco horas de extração.

Após esse tempo, o balão com solvente e extrativos foram removidos, e o solvente foi recuperado até que o volume final de 20 mL a 25 mL no balão.

O extrato foi transferido para um recipiente de pesagem, previamente limpo, seco e com a massa determinada, utilizando-se pequenos volumes do solvente fresco para que não houvesse perdas, e sempre manuseando o recipiente com pinças, para evitar contaminações a partir do operador.

O recipiente foi colocado em estufa a 105 ± 2 °C por uma hora exatamente, já que não é possível que o material atinja um peso constante, por causa da volatilidade ou de mudanças químicas que podem ocorrer nesse extrato.

Após esse tempo, o material foi retirado da estufa e colocado em dessecador, onde permaneceu por 30 minutos, até atingir à temperatura ambiente, e por fim, foi realizada a pesagem da massa final.

Para a determinação do teor de extrativos (TE%) foi utilizada a equação a seguir:

$$TE\% = \frac{MRE - MRRS}{MA} \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

TE – Teor de extrativos;

MR – massa do recipiente;

MA – massa da amostra;

MRE – massa do recipiente + extrativos;

MRRS – massa do recipiente + resíduo de solventes.

3.2.1.1.2 Determinação de celulose, hemicelulose e holocelulose (Tappi T203)

Para a determinação dos teores de celulose e hemicelulose foi necessário que, inicialmente, a realização da extração de holocelulose (celulose + polioses), e posteriormente calcularam-se, separadamente, os dois teores.

Para obter a quantidade de holocelulose, foi pesado em bécker, aproximadamente, 4 g de amostra livre de extrativos, foi adicionado 55 mL de água destilada, 10 mL de hipoclorito

de sódio (6%) e 7 mL de ácido acético glacial. O material foi colocado em banho-maria a 75°C, onde permaneceu por 30 minutos, sendo agitado periodicamente.

Transcorrido esse tempo, a amostra foi filtrada em funil de Gooch (previamente seco e tarado). Este procedimento foi repetido seis vezes, até o aparecimento de um resíduo branco. Este resíduo foi lavado com cerca de 500 ml de água destilada e filtrado. O funil, com o resíduo de holocelulose, foi colocado em estufa de secagem a 105°C por 2 horas para retirar a umidade. Em seguida, o material foi resfriado em dessecador até temperatura ambiente, pesando em seguida.

Através da diferença entre a massa final e a tara do funil de Gooch foi determinada a quantidade de holocelulose.

Para a determinação de celulose, o resíduo de holocelulose foi transferido para erlenmeyers e adicionado 200 mL de hidróxido de potássio a 15% (fervente). A amostra foi aquecida em ebulição suave e sob refluxo por 30 minutos. O material foi filtrado em papel de filtro previamente tarado, juntamente com o pesa-filtro.

O filtrado, contendo as polioses, foi desprezado e o resíduo de celulose lavado com 200 mL de água destilada quente. Em seguida, a amostra foi transferida com o papel de filtro para o pesa-filtro e todo o material foi colocado em estufa de secagem a 105°C por 2 horas para retirar a umidade, sendo conduzido a filtro, foi determinado o teor de celulose. Assim, a diferença entre o teor de holocelulose e o teor de celulose foi calculado o teor de polioses.

3.2.1.1.3 Determinação de lignina insolúvel (Norma Tappi T222)

A Lignina insolúvel foi determinada de acordo com o método Klasson, no qual consistiu em transferir, aproximadamente, 1 g da amostra de extrativos para um bécker de tara conhecida e adicionado, lentamente, 25 mL de ácido sulfúrico a 72% sob agitação constante com o auxílio de um bastão de vidro e, coberto com vidro de relógio.

Após este procedimento, o bécker foi colocado em banho de água gelada, a uma temperatura de 19°C, onde permaneceu por 1 hora e 30 minutos, sob agitação periódica. Logo após, o conteúdo foi transferido para erlenmeyer utilizando 400 mL de água destilada. O material foi submetido à ebulição sob refluxo por 2 horas em chapa aquecedora.

Após o aquecimento, a amostra foi filtrada à vácuo, utilizando papel de filtro previamente tarado, juntamente com um pesa-filtro. O resíduo foi lavado com 500 mL de água destilada quente e filtrado, transferindo o papel de filtro contendo a lignina para o pesa-

filtro, colocada em estufa de secagem 110°C por 2 horas, logo após resfriado em dessecador, até atingir temperatura ambiente e, pesada.

Através da diferença entre essa massa final e a massa do papel de filtro + pesa-filtro foi determinado o teor de lignina.

3.2.1.1.4 Determinação de lignina solúvel (Norma Tappi T222)

A lignina solúvel é aquela que permanece no filtrado obtido no procedimento para a determinação da lignina Klason. O filtrado foi analisado por espectroscopia na região do ultravioleta, conforme o método descrito por Goldschimid (1971). A concentração de lignina solúvel foi calculada pela seguinte equação:

$$C_{LS} = \frac{(4,53 A_{215} - A_{280})}{300} \quad \text{Equação 3.2}$$

3.2.2.2 Determinação Teor de água (IAL, 2008)

As amostras foram colocadas em estufa a 105±5°C, até que a massa fique constante.

3.2.1.3 Determinação Teor de Voláteis (Sánchez *et al.*, 2009)

Após a determinação do teor de água, a mesma matéria de biomassa foi colocada em mufla da marca Quimis Q318M a 850±10 °C por sete minutos. Posteriormente, a amostra foi resfriada em dessecador e, em seguida realizada a pesagem. Para o cálculo do teor de voláteis foi utilizada a equação a seguir:

$$T_v = \frac{(m_2 - m_3)}{m_2} \times 100 \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde:

T_v - teor de voláteis;

m_2 - massa final do teor de umidade em gramas;

m_3 - massa final (gramas) depois da mufla.

3.2.1.4 Determinação Teor de Cinzas (Norma Tappi T211)

A amostra (biomassa), sem umidade e voláteis, foi colocada na mufla Quimis Q318M a temperatura de 550 ± 10 °C por seis horas. Para a determinação do teor de cinzas foi utilizada a equação a seguir:

$$T_c = \frac{(m_3 - m_4)}{m_3} \times 100 \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

T_c = teor de cinzas;

m_3 =massa em gramas da amostra pré-seca em estufa;

m_4 =massa final (g).

3.2.1.5 Determinação Teor Carbono Fixo

O teor de carbono fixo foi obtido a partir do teor de voláteis e cinzas, através da equação a seguir:

$$T_{cf} = 100 - (T_v + T_c) \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde:

T_{cf} =teor de carbono fixo;

T_v =teor de voláteis (%);

T_c =teor de cinzas (%).

3.2.1.6 pH - ASTM D-3838-80 (1999)

Aproximadamente 2 g de CA seco foram transferidas para erlenmeyers contendo aproximadamente 110 mL de água destilada quente, que, posteriormente, foram submetidas à ebulição por aproximadamente 90 ± 10 s. Após este processo, as amostras foram filtradas e resfriadas a $50 \pm 5^\circ\text{C}$, para a determinação do pH com um pHgâmetro.

3.2.1.7 Comportamento Térmico

A análise do comportamento térmico foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

O equipamento para análise termogravimétrica (TG) foi composto basicamente por um forno, uma micro-balança e um sistema de fluxo de gás. A elevação da temperatura programada foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em uma faixa de temperatura de 30 a 1000°C em fluxo de nitrogênio.

3.2.2 Processo de obtenção do carvão ativado

Esta etapa do projeto teve como objetivo a obtenção do carvão ativado, utilizando um planejamento experimental em Delineamento Inteiramente Casualizado com esquema fatorial 2^3 ($T = 400, 600$ e 800°C ; $t = 60, 120$ e 180 minutos; $C = 20, 30$ e 40% do ativante), totalizando 11 tratamentos, sendo os três últimos, repetições dos pontos centrais, como descrito na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Matriz de planejamento experimental utilizado na obtenção do carvão ativado

Tratamentos	Temperatura (°C) - T	Tempo (min) - t	Concentração (%) - C	Temperatura (°C) - T	Tempo (min) - t	Concentração (%) - C
1	-	-	-	400	60	20
2	+	-	-	800	60	20
3	-	+	-	400	180	20
4	+	+	-	800	180	20
5	-	-	+	400	60	40
6	+	-	+	800	60	40
7	-	+	+	400	180	40
8	+	+	+	800	180	40
9 (C)	0	0	0	600	120	30
10 (C)	0	0	0	600	120	30
11 (C)	0	0	0	600	120	30

*T = temperatura; t = tempo; C = concentração da solução ativante.

Foram estudados os seguintes parâmetros: temperatura, tempo de ativação e concentração da solução ativante, bem como fluxograma de obtenção do CA (Figura 3.6).

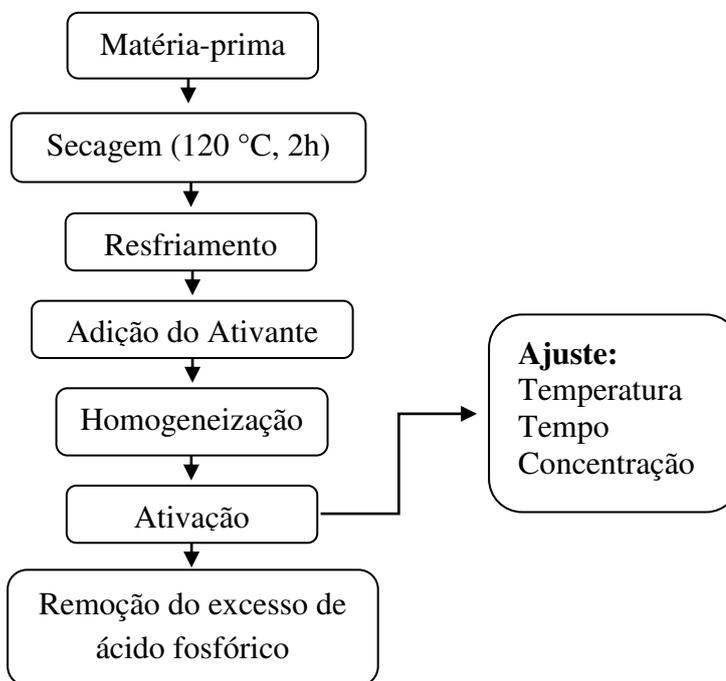


Figura 3.5 – Fluxograma de obtenção do carvão ativado.
Fonte: Autora.

A quantidade de torta de mamona foi lavada com 100 mL de água deionizada para a remoção de compostos solúveis, com auxílio de papel filtro, funil e erlenmeyers. Esse procedimento foi realizado cinco vezes.

Após a lavagem, as amostras foram colocadas em estufa sobre temperatura de 120°C pelo período de 2 h para secagem. O resfriamento das amostras foi realizado em dessecador e o armazenamento em frascos.

Foram pesados em balança analítica a quantidade de torta de mamona, previamente lavada e seca. Em seguida, foi adicionado a solução ativante de ácido fosfórico, em diferentes concentrações, de acordo com os tratamentos, e o conjunto foi homogeneizado com auxílio de uma espátula para que o ativante entrasse em contato com toda a massa de torta de mamona. Após a secagem em estufa, a mistura (torta/ativante) foi colocada em reator de aço, com capacidade de aproximadamente 3 litros, (Figura 3.5) com auxílio de espátulas.



Figura 3.6 – Reator utilizado para obtenção do CA.
Fonte: Autora.

Após a ativação, o excesso de ácido fosfórico foi removido com água destilada até o equilíbrio do pH. As lavagens foram realizadas com água destilada quente e bomba a vácuo (Figura 3.7).



Figura 3.7 – Esquema de lavagem do carvão ativado.
Fonte: Autora.

A partir desta etapa foi determinada as condições de temperatura, tempo e concentração do ativante para a produção do Carvão Ativado Pilarizado (CAP), de acordo com os resultados da caracterização. Sendo assim, o CA que obteve melhores características foi utilizado para o processo de pilarização.

3.2.3 Caracterização do Carvão Ativado (CA) e Carvão Ativado Pilarizado (CAP)

As análises de pH de Carga Zero, ácido Bohem, base de Bohem e mesoporosidade foram realizadas no Laboratório de Química da Biomassa (LQB) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

A análise de adsorção de Nitrogênio foi realizada no Laboratório de Carvão Ativado (LAC) da Universidade Federal da Paraíba.

A descrição das análises de caracterização do CA e o Carvão ativado Pilarizado (CAP) estão presentes na Figura 3.8.

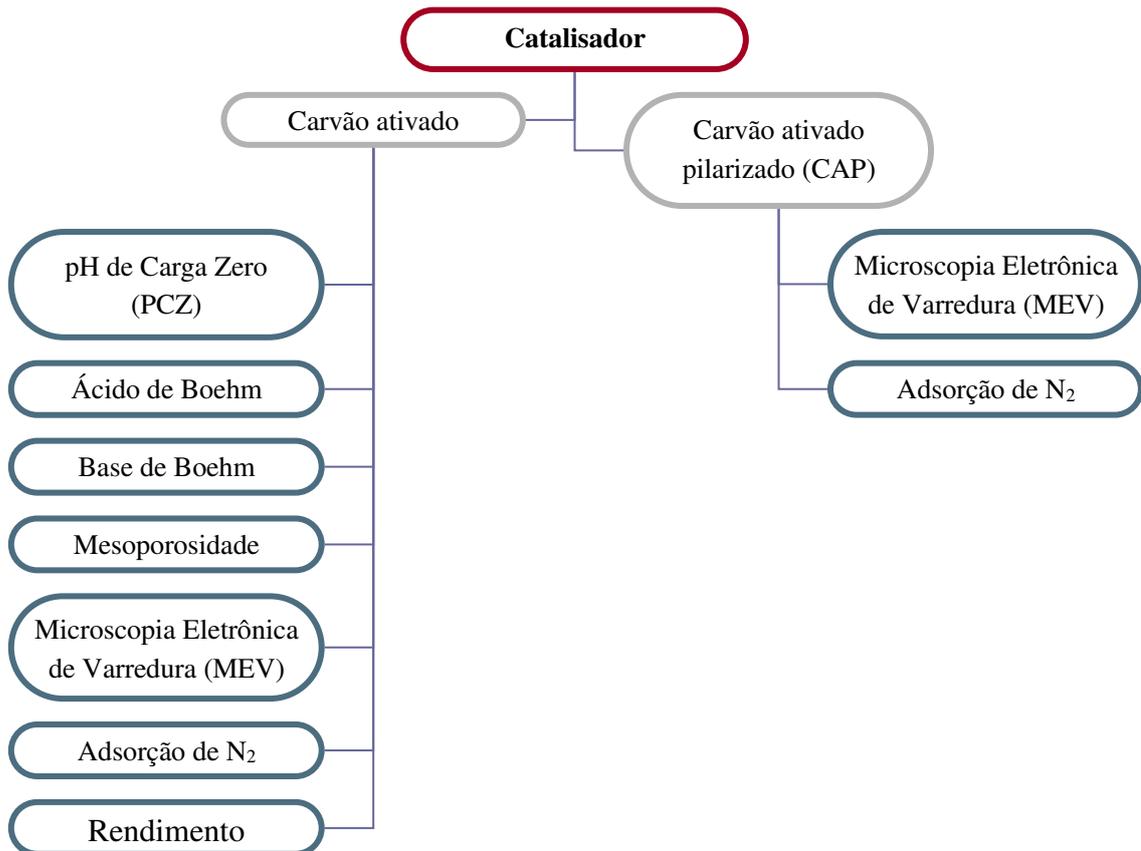


Figura 3.8 – Descrição das análises realizadas no CA e CAP.

3.2.3.1 Rendimento

O rendimento do carvão ativado, após a lavagem com água destilada e secagem, foi calculado através da equação:

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{\text{Massa do carvão ativo (g)}}{\text{Massa da matéria-prima (g)}} \quad \text{Equação 3.6}$$

3.2.3.2 pH de carga zero (PCZ)

O procedimento para a análise do PCZ consistiu em adicionar 20 mg do adsorvente em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol/L.

Após 24 horas de equilíbrio em ambiente isotérmico, sob agitação de 100 rpm, a 25 °C, as soluções foram filtradas e o pH final da solução anotado.

O PCZ corresponde à faixa na qual o pH se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

3.2.3.3 Mesoporosidade - Valor de Azul de Metileno

A mesoporosidade dos carvões foi determinada a partir da adsorção de moléculas da solução do corante azul de metileno com concentração de 1,2 g/L. Inicialmente, foi construída uma curva analítica com diluições da solução de azul de metileno, empregando-se as concentrações relacionadas a seguir: 0,24; 0,48; 1,2; 2,4; 4,8; 6; 12 mg/L. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro (UV-VIS) em comprimento de onda de 665 nm.

Posteriormente, as amostras secas em estufa a 150°C, por 1h, foram pesadas ($0,5000 \pm 0,0001$ g) e inseridas em tubos de Falcon, onde foi adicionado as soluções de azul de metileno nas concentrações mencionadas acima. A mistura foi agitada por 30 minutos, a temperatura de 25°C. As suspensões foram filtradas em papel filtro, e alíquotas de 1,0 mL foram retiradas do filtrado. As absorbâncias foram medidas em espectrofotômetro (UV-VIS), com cubeta de vidro de 1,0 cm em 665 nm.

3.2.3.4 Determinação dos grupos ácidos e básicos por titulação de Boehm (Boehm, 1994)

Os grupos funcionais presentes nas superfícies dos carvões ativados serão determinados pelo método de Boehm e por espectroscopia na região do infravermelho.

3.2.3.4.1 Determinação dos grupos ácidos pelo método de Boehm (Boehm, 1994)

Foram preparadas soluções padrão das bases: hidróxido de sódio, carbonato de sódio e bicarbonato de sódio, todas a 0,10 mol/L, bem como solução padrão de ácido clorídrico 0,10 mol/L.

Em tubos de Falcon de 50 mL, foram adicionados 0,25 g de carvão em pó e 30 mL de uma das bases. As misturas de CA e solução de base foram fechadas e colocadas sob agitação, por 24 horas à temperatura ambiente. Após esse tempo, a mistura foi filtrada e coletada uma alíquota de 10 mL do filtrado para misturar com 15 mL da solução de HCl. A solução foi levada a aquecimento para eliminação do ácido carbônico formado e em seguida resfriada à temperatura ambiente para que fosse titulada com solução de NaOH 0,1 mol/L, usando o indicador fenolftaleína. Foi realizado, também, um teste em branco sem adição do adsorvente (BOEHM, 1994; MEDEIROS, 2008; GUIMARÃES, 2008).

A quantidade de grupos carboxílicos (GC), lactônicos (GL) e fenólicos (GF) é dada pelas equações (VALDÉS *et al.*, 2002), descritas a seguir:

$$GC \text{ (mol/g)} = \frac{((Vg - Vb) \times Fc \times M) \times Vi}{Vf \times m} \quad \text{Equação 3.7}$$

$$GL \text{ (mol/g)} = \frac{((Vg - Vb) \times Fc \times M) \times Vi}{Vf \times m} - C \quad \text{Equação 3.8}$$

$$GF \text{ (mol/g)} = \frac{((Vg - Vb) \times Fc \times M) \times Vi}{Vf \times m} - L \quad \text{Equação 3.9}$$

Onde:

- Vg é o volume gasto para titular a amostra (mL);
- Vb o volume gasto para titular o branco (mL);
- Fc é o fator de correção da solução de NaOH;
- M é a concentração da solução de NaOH (mol/L);
- Vi é o volume de solução utilizado inicialmente (L);
- Vf é o volume da alíquota retirado do filtrado (mL);
- m é a massa da amostra (g).

3.2.3.4.2 Determinação dos grupos básicos pelo método de Boehm (Boehm, 1994)

Foi realizada a pesagem de 0,25 g de cada amostra do CA e transferidos para um tubo de Falcon de 50 mL, juntamente com 30 mL da solução padrão do HCl 0,10 mol/L. Os tubos de Falcon foram fechados e colocados em agitação por 24 horas, à temperatura ambiente, sendo em seguida filtrada. Alíquotas de 10 mL do filtrado foram misturadas com 15 mL da solução padrão de NaOH 0,10 mol/L.

O excesso de NaOH foi titulado com solução de HCl 0,10 mol/L, usando-se fenolftaleína como indicador, para se determinar a quantidade de grupos básicos, por grama de carvão, em termos de mol/g. Foi realizado um teste em branco, sem adição do adsorvente (BOEHM, 1994; MEDEIROS, 2008; GUIMARÃES, 2008).

A quantidade de grupos básicos (GB), em mol/g, foi determinada pela equação a seguir:

$$GB \text{ (mol/g)} = \frac{((V_g - V_b) \times F_c \times M) \times V_i}{V_f \times m} \quad \text{Equação 3.10}$$

Onde:

- V_g é o volume gasto para titular a amostra (mL);
- V_b o volume gasto para titular o branco (mL);
- F_c é o fator de correção da solução de NaOH;
- M é a concentração da solução de NaOH (mol/L);
- V_i é o volume de solução utilizado inicialmente (L);
- V_f é o volume da alíquota retirado do filtrado (mL);
- m é a massa da amostra (g).

3.2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e análises da superfície como, tamanho médio de poros e análise estrutural, foram definidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), através de softwares específicos.

3.2.3.6 Adsorção de N₂

Antes da realização do ensaio de superfície, as amostras foram desgaseificadas promovendo completa remoção de água e outros contaminantes adsorvidos na amostra para garantir que as medidas de área superficial obtidas durante a análise possam ser adquiridas com precisão. As amostras foram desgaseificadas sob vácuo e alta temperatura.

As amostras foram inseridas em uma célula de vidro e um bastão de vidro foi colocado junto a amostra para reduzir o espaço morto no interior da célula. As células de amostras possuem tamanhos típicos de 6, 9 e 12 mm e podem existir em diferentes formatos — usualmente as células de 6 mm são utilizadas para amostras em pó fino, 9 mm para partículas maiores e pellets, e 12mm para amostras maiores que não podem ter seu tamanho reduzido — . As células foram alocadas em mantas de aquecimento e conectadas a porta de vácuo do sistema para procedimento de desgaseificação.

O volume morto dentro da célula da amostra precisa ser calibrado antes de cada análise de medidas — para esta finalidade gás Hélio é utilizado para um ensaio em branco, devido a sua adsorção nula na superfície da amostra —. Após a calibração do equipamento, o adsorbato, gás de nitrogênio neste exemplo, é injetado no interior da célula com um piston de calibração para realização das medidas.

3.2.4 Processo de pilarização do carvão ativado

Foram utilizados 500 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,2 mol/L, e 250 mL de uma solução de cloreto de alumínio hexahidratado (AlCl₃.6H₂O), também de concentração 0,2 mol/L. A solução de hidróxido de sódio foi gotejada lentamente na solução de cloreto de alumínio, sob aquecimento a 60 °C, e mantida à temperatura de 25 °C sob agitação magnética por um período de 3 h e envelhecidas por um período de 4 dias. A relação molar OH/Al utilizada foi 2.

Como descrito na Figura 3.9, o CA foi misturado com a solução pilarizante e agitados por um período de 2 h em temperatura ambiente (processo de intercalação). Após a intercalação as amostras foram calcinadas em temperatura de 450 °C e conservadas em embalagens fechadas (Figura 3.10).

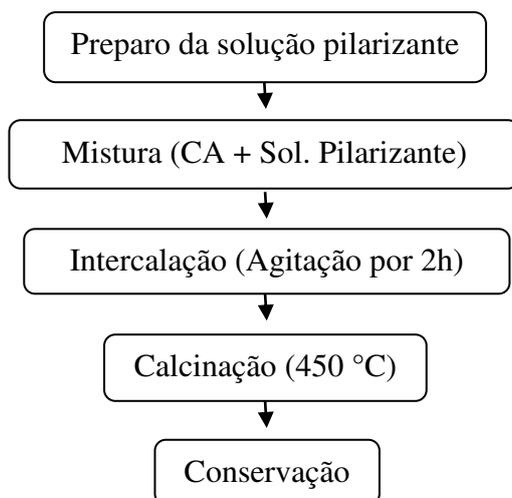


Figura 3.9– Processo de pilarização do carvão ativado.
Fonte: Autora.

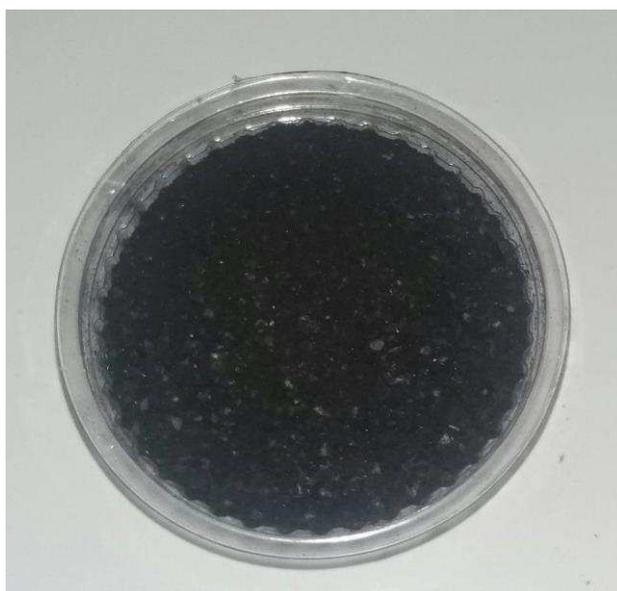


Figura 3.10 – Carvão Ativado Pilarizado (CAP).
Fonte: Autora.

3.2.5 Caracterização do Carvão Ativado Pilarizado (CAP)

O CAP foi caracterizado a partir de análises de MEV e Adsorção de N₂, descritas nos itens 3.2.4.5 e 3.2.4.6.

3.2.6 Caracterização dos *blends* de óleos e biodieseis

Os *blends* dos óleos vegetais (mamona e algodão), bem como os biodieseis obtidos, foram caracterizados de acordo com as análises descritas na figura 3.11. Na tabela 3.2 consta a descrição dos blends de óleos de mamona e algodão.

Tabela 3.2 – Descrição das formulações dos óleos

Blends	Óleo de mamona (%)	Óleo de algodão (%)
F 1	0	100
F 2	25	75
F 3	50	50
F 4	75	25
F 5	100	0

As análises de teor de água, índice de acidez, índice de iodo, índice de peróxido, cinzas, viscosidade a 40 °C e densidade foram realizadas no Laboratório de Química da Biomassa (LQB) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

A análise de ácidos graxos foi realizada no Laboratório de Biocombustíveis e Síntese de Materiais Cerâmicos (LaBSMac) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

A partir de tais análises foi determinado o *blend* utilizado na etapa de produção do biodiesel.

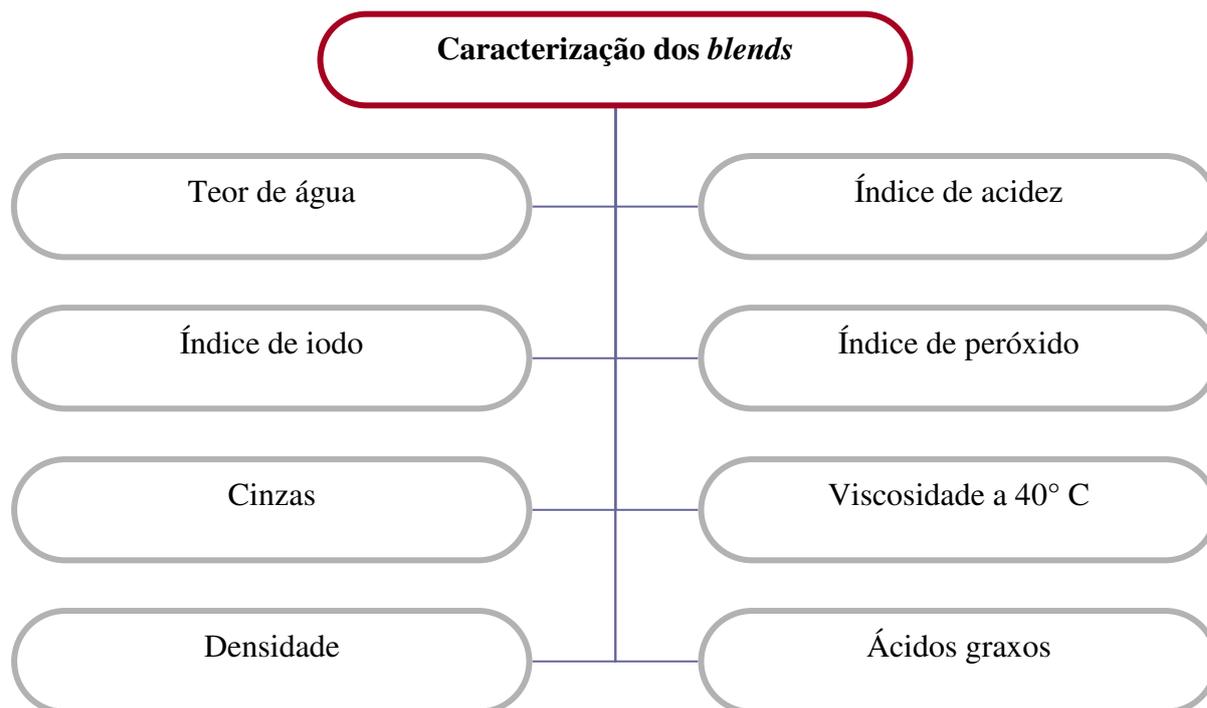


Figura 3.11 – Descrição das análises realizadas nos *blends* de óleos.

3.2.6.1 Índice de acidez (IAL, 2008)

Para determinação do índice de acidez foi utilizado o método do Instituto Adolfo Lutz (IAL), que utiliza uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) como titulante e fenolftaleína como indicador, como descrito abaixo:

Foram pesados 2 g da amostra em frasco Erlenmeyer de 125 mL, adicionado 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra e duas gotas do indicador fenolftaleína. Em seguida, foi titulado com solução de hidróxido de sódio 0,01 M até o aparecimento da coloração rósea, por aproximadamente 30 segundos.

O índice de acidez da amostra foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{v \times f \times 5,61}{P} \quad \text{Equação 3.11}$$

Onde:

v – volume de solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação;

f – fator da solução de hidróxido de sódio;

P – massa da amostra (g).

3.2.6.2 Teor de água (IAL, 2008)

O teor de água foi determinado com base na norma do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008). Esta norma contempla dois métodos, foi utilizado o método B, descrito abaixo:

Foram pesados, em duplica, 5 g da amostra a analisar para os cadinhos, previamente secos em estufa, a 105°C durante 1h, e tarados;

O cadinhos com as amostras foram colocados na estufa a 105 °C até peso constante. Após isso, resfriados em dessecador até a temperatura ambiente, e realização da pesagem;

O teor de água, w , foi expresso em percentagem mássica e foi calculado usando a seguinte equação:

$$w [\%] = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad \text{Equação 3.12}$$

Onde:

w – teor de água (%);

m_0 – massa, em gramas, do cadinho;

m_1 – massa, em gramas, do cadinho + massa da amostra, antes da secagem;

m_2 – massa, em gramas, do cadinho + massa da amostra, após a secagem.

3.2.6.3 Índice de iodo

Para a determinação do índice de iodo foi utilizado o método analítico EN ISO 1411, baseado no tratamento da amostra com halogênios em excesso, que se adicionarão às duplas ligações. Os halogênios não reagidos foram, então, titulados com o tiosulfato de sódio e o resultado expresso em gramas de iodo que reagem com as insaturações em 100 g de amostra.

O procedimento consistiu em dissolver 5 mL da amostra de uma solução com iguais volumes de ciclohexano e ácido acético glacial. Em seguida, foi adicionado 25 mL do reagente de Wijs (monocloreto de iodo em ácido acético). O frasco foi fechado, agitado levemente e guardado no escuro, por 1 hora. Juntamente com as amostras, foi preparado um

branco contendo o mesmo solvente de Wijs descritos acima, sem a amostra. Este branco também foi guardado no escuro, por 1 hora.

Ao final deste tempo, foi adicionado 20 mL de uma solução aquosa de iodeto de potássio (KI) com concentração de 100 g/L e 150 mL de água. Foi titulada a amostra com uma solução padrão de tiosulfato de sódio com concentração 0,1 mol/mL ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) até que a cor amarela, devido ao composto iodado, desaparece. Foi adicionado, em seguida, algumas gotas de solução de amido (5 g de amido solúvel, 30 mL de água e 1000 mL de água fervida) e continuando a titulação até que a cor, agora azul, depois de forte agitação, desaparece. Fazendo o mesmo procedimento para o branco.

O cálculo do índice de iodo foi realizado conforme a equação:

$$\text{Índice de iodo} = \frac{12,69 \times C \times (V_1 - V_2)}{M} \quad \text{Equação 3.13}$$

Onde:

C – concentração, em mol/L, da solução padrão volumétrica de tiosulfato de sódio;

V_1 – volume, em mL, da solução padrão volumétrica de tiosulfato de sódio utilizada no branco;

V_2 – volume, em mL, da solução volumétrica de tiosulfato de sódio utilizada para titular a amostra;

m – massa, em g, da amostra.

O resultado foi expresso em g de iodo/100 g de ésteres metílicos de ácido graxo.

3.2.6.4 Viscosidade a 40 °C

A viscosidade foi obtida utilizando um viscosímetro capilar com banho termostarizado, a temperatura 40 °C.

O viscosímetro foi acoplado a um banho termostático, permitindo assim mensurar a viscosidade das misturas dos óleos a temperatura de 40 °C.

Para o cálculo da viscosidade foi utilizada a equação a seguir:

$$\text{Viscosidade} = t \times \text{constate do capilar} \quad \text{Equação 3.14}$$

Onde:

t = tempo;

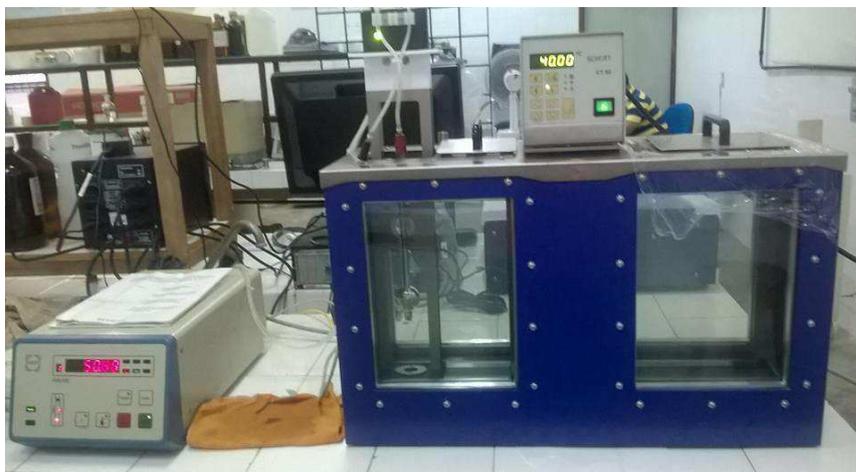


Figura 3.12 – Viscosímetro.

Fonte: Autora.

3.2.6.5 Densidade

Foi escolhido um picnômetro (Figura 3.13) a ser utilizado em todas amostras. Em seguida, pesou-se em balança semi-analítica, determinando a massa do picnômetro vazio, previamente seco em estufa a 100 °C.



Figura 3.13 – Picnômetro.

Fonte: Autora.

Em seguida, o picnômetro foi colocada a água, a 20°C, até enche-lo, e pesado. O picnômetro, novamente, foi seco em estufa e as amostras dos blends, a 20°C, foram colocadas e pesadas.

Sendo assim, foi efetuada a medição da massa da solução transferida:

$$m_{\text{solução}} = m_{\text{picnômetro}} - m_{\text{picnômetro vazio}} \quad \text{Equação 3.15}$$

Onde,

- $m_{\text{solução}}$ – massa da solução;
- $m_{\text{picnômetro vazio}}$ - massa do picnômetro vazio;
- $m_{\text{picnômetro}}$ - massa do picnômetro cheio com o líquido cuja densidade relativa se deseja determinar;

Para a determinação da densidade foi utilizada a equação a seguir:

$$\rho_{\text{solução}} = \frac{m_{\text{solução}}}{V_{\text{solução}}} \quad \text{Equação 3.16}$$

Onde:

- $\rho_{\text{solução}}$ – densidade da solução;
- $V_{\text{solução}}$ – volume da solução.

3.2.6.6 Índice de peróxido (IAL, 2008)

Foram pesados aproximadamente 5 g da amostra em um frasco Erlenmeyer de 250 mL (ou 125 mL). Foi adicionado 30 mL da solução ácido acético-clorofórmio 3:2 agitando até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de KI e deixado em repouso ao abrigo da luz, por exatamente um minuto. Após este tempo, foi acrescentado 30 mL de água e titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N ou 0,01 N, com constante agitação. A titulação foi continuada até que a coloração amarela quase desapareceu. A seguir, foi adicionado 0,5 mL de solução indicadora de amido, continuando com a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Foi preparado uma prova em branco, nas mesmas condições.

O índice de peróxido foi determinado pela seguinte equação:

$$IP [meq/1000g] = \frac{(A - A_0) \times N \times F \times 1000}{P} \quad \text{Equação 3.17}$$

Onde:

A – volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N ou 0,01 N gasto na titulação da amostra (mL);

V_a – volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N ou 0,01 N gasto no ensaio em branco (mL);

N – normalidade da solução de tiosulfato de sódio (N);

P – peso da amostra (g);

56,11 – massa equivalente do KOH (g/eq).

3.2.6.7 Cinzas (IAL, 2008)

As amostras foram colocadas em forno mufla Quimis Q318M a temperatura de 550 ± 10 °C por aproximadamente 6 horas. Para determinar o quantitativo de cinzas foi utilizada a equação a seguir:

$$T_c = \frac{(m_3 - m_4)}{m_3} \times 100 \quad \text{Equação 3.18}$$

Onde:

T_c – teor de cinzas;

m_3 – massa em gramas da amostra pré-seca em estufa;

m_4 – massa final (g).

3.2.6.9 Análise cromatográfica (ésteres metílicos)

A determinação foi realizada por cromatografia em fase gasosa de acordo com a norma EN ISO 5508.

O biodiesel foi analisado em cromatógrafo a gás Varian 450c, com detector de ionização de chamas (FID), coluna capilar de fase estacionária Varian Select Biodiesel Glycerides + RG (Ultimetal) (15 m x 0,32 mm x 0,45 μ m). A temperatura inicial para a injeção foi de 100 °C e a do forno foi de 180 °C. O detector operou em temperatura de 380 °C.

3.2.7 Processo de obtenção do biodiesel

Inicialmente, foram realizados testes com os óleos de mamona e algodão utilizando o hidróxido de potássio, como catalisador homogêneo, para a produção de biodiesel (Figura 3.14 e 3.15). O óleo de algodão não mostrou nenhum problema quanto à obtenção de biodiesel. No entanto, com o óleo de mamona mostrou-se com algumas particularidades, quando utilizado para este fim.

Foram realizados vários testes em diferentes condições de reação (temperatura, quantidade óleo:metanol, tempo, etc) e, depois de várias tentativas, principalmente na separação do complexo biodiesel-glicerina, foi possível observar que a rotação influenciava no processo de obtenção do biodiesel de óleo de mamona.

Quando agitado mais vigorosamente, visivelmente a reação não acontecia corretamente, a glicerina não decantava no funil de separação, e conseqüentemente, não havia a separação do complexo biodiesel-glicerina. Já em agitação mais lenta, foi observado que a reação acontecia normalmente, bem como a decantação e separação da glicerina.

Devido à esta particularidade do óleo de mamona, uma das variáveis a ser estudada neste trabalho foi, justamente, a rotação utilizada no processo de obtenção de biodiesel, quando se utiliza este óleo.

Nesta etapa foram realizados os testes catalíticos do Carvão Ativado Pilarizado (CAP) na reação de transesterificação.

A síntese por rota metálica da formulação F3 dos óleos vegetais (mamona e algodão) foram realizadas utilizando condições reacionais definidas (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 – Condições reacionais do processo de produção do biodiesel

CONDIÇÕES REACIONAIS	
Quantidade de blend do óleo (g)	100
Razão molar metanol:óleo	6:1
Tempo (min)	60
Blend	F3 (50% óleo de mamona - 50% óleo de algodão)
Concentração do catalisador (%)	Variável estudada
Temperatura (°C)	Variável estudada
Rotação (rpm)	Variável estudada

Foi utilizado o sistema de recirculação de metanol (Figura 3.14) com o objetivo da não evaporação do álcool para o ambiente.



Figura 3.14 – Esquema reacional para a síntese de biodiesel em sistema aberto.

Fonte: Autora.

Nos testes catalíticos do CAP para obtenção do biodiesel, foi utilizado planejamento experimental 2^3 ($T= 100, 125$ e 150 °C; $C= 1, 2$ e 3% e; $R= 80, 90$ e 100 rpm) em Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), totalizando 11 tratamentos, sendo os 3 últimos repetições dos pontos centrais, como descrito na tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Matriz de planejamento experimental utilizado na obtenção do biodiesel

Tratamentos	Temperatura	Concentração	Rotação	Temperatura	Concentração	Rotação (rpm)
	(°C) - T	(%) - C	(rpm) - R	(°C) - T	(%) - C	- R
1	-	-	-	100	1	80
2	+	-	-	150	1	80
3	-	+	-	100	3	80
4	+	+	-	150	3	80
5	-	-	+	100	1	100
6	+	-	+	150	1	100
7	-	+	+	100	3	100
8	+	+	+	150	3	100
9 (C)	0	0	0	125	2	90
10 (C)	0	0	0	125	2	90
11 (C)	0	0	0	125	2	90

T = temperatura; C = concentração do catalisador; R = rotação por minuto.

O processo de obtenção do biodiesel pode ser visualizado na Figura 3.15.

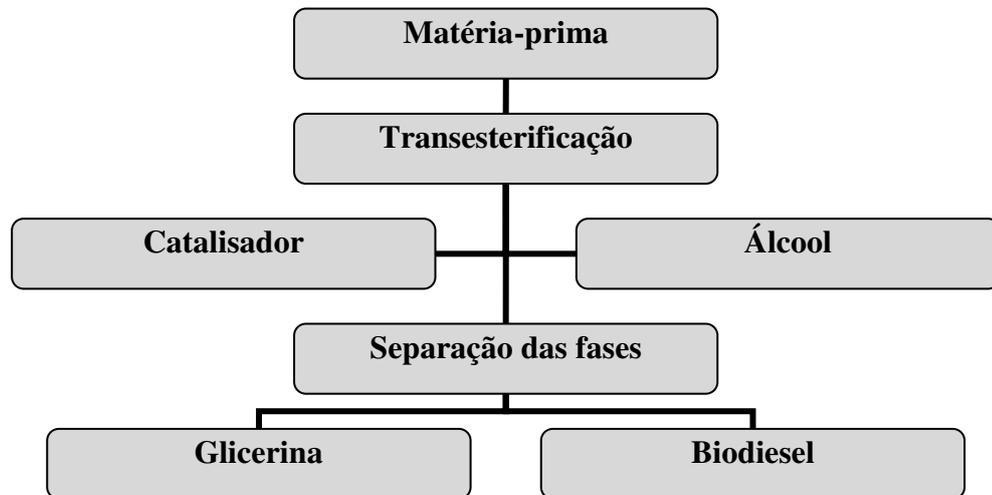


Figura 3.15 – Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel.
Fonte: Autora.

3.2.8 Análise dos dados

Para os dados obtidos com a caracterização das formulações dos óleos vegetais (mamona e algodão) foi realizada uma análise de variância (ANOVA), para verificar se haverá diferença significativa, entre as médias obtidas, foi aplicado o teste de Tukey a 5% de probabilidade utilizando o software Assistat 7.7.

Para uma avaliação mais precisa da influência de uma determinada variável, sobre o rendimento da reação, foi realizado um planejamento experimental estatístico, do tipo fatorial completo 2ⁿ com 3 pontos centrais, no programa Statistica 7.7.

O Gráfico de Pareto foi utilizado para mostrar os valores dos efeitos estimados, possibilitando verificar se os mesmos são estatisticamente significativos a 5% de probabilidade. Os mesmos resultados foram confirmados através da análise dos Gráficos de Superfície de Resposta, que permitiram uma visualização tridimensional do efeito das variáveis sobre o rendimento. A inclinação da curva mostrou a influência da variável no rendimento da reação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da biomassa de torta de mamona

A celulose, hemicelulose e lignina são os principais componentes da biomassa vegetal, sendo que o teor de celulose varia de 40 a 50%, a hemicelulose de 20 a 40% e o teor de lignina de 25%, por isso a biomassa vegetal também é considerada como resíduo lignocelulósico (MARTINI, 2009).

Na Tabela 4.1 consta os resultados e desvio padrão da caracterização da biomassa de torta de mamona, onde foi observado que os quantitativos de celulose encontrados na biomassa de TM foram abaixo dos valores normalmente encontrados em biomassa vegetal. Os demais resultados em concordância com a literatura.

Tabela 4.1 – Média e desvio padrão dos resultados da caracterização da biomassa de torta de mamona

ANÁLISES	RESULTADOS
Teor de Água (%)	10,21 ± 0,5
Teor de Voláteis (%)	20,79 ± 0,8
Teor de Cinzas (%)	14,54 ± 0,9
Teor de Carbono Fixo (%)	64,66 ± 1,1
Extrativos (%)	24,07 ± 0,3
Lignina insolúvel (%)	21,94 ± 1,3
Lignina solúvel (g/L)	0,0228 ± 0,0
Holocelulose (%)	36,26 ± 0,1
Celulose (%)	26,64 ± 0,3
Polioses (Hemicelulose) (%)	9,62 ± 0,2

A celulose pode ser um precursor promissor para a produção de carvão ativado com área superficial aproximada de $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume total de poros de aproximadamente $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, podendo variar a área de superficial e o volume de poros de acordo com o conteúdo de celulose (SUHAS *et al.*, 2016).

A análise de termogravimetria (TG) avalia a perda de massa de um determinado material, de acordo com o aumento da temperatura por programação controlada.

A TG foi utilizada como base para determinação das temperaturas mínimas e máximas no planejamento experimental da produção do CA.

Visualizando a curva de TG (Figura 4.1) pode-se observar que houve uma perda de água até $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Na temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorreu o início da perda de holocelulose. Em temperatura de aproximadamente $350 \text{ }^\circ\text{C}$ foi iniciada a degradação de lignina e celulose amorfa, e a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ tem-se a celulose cristalina. A este ponto já se adquire CA, mesmo que não de boa qualidade para determinadas utilizações. Após esta temperatura, observa-se que houve estabilização da celulose cristalina.

Nesta região cristalina, as fibras têm maior resistência à tração, ao alongamento e à absorção de solventes quando comparados com a região amorfa, pois a fibra possui sua maior flexibilidade (VÁSQUEZ *et al.*, 2007).

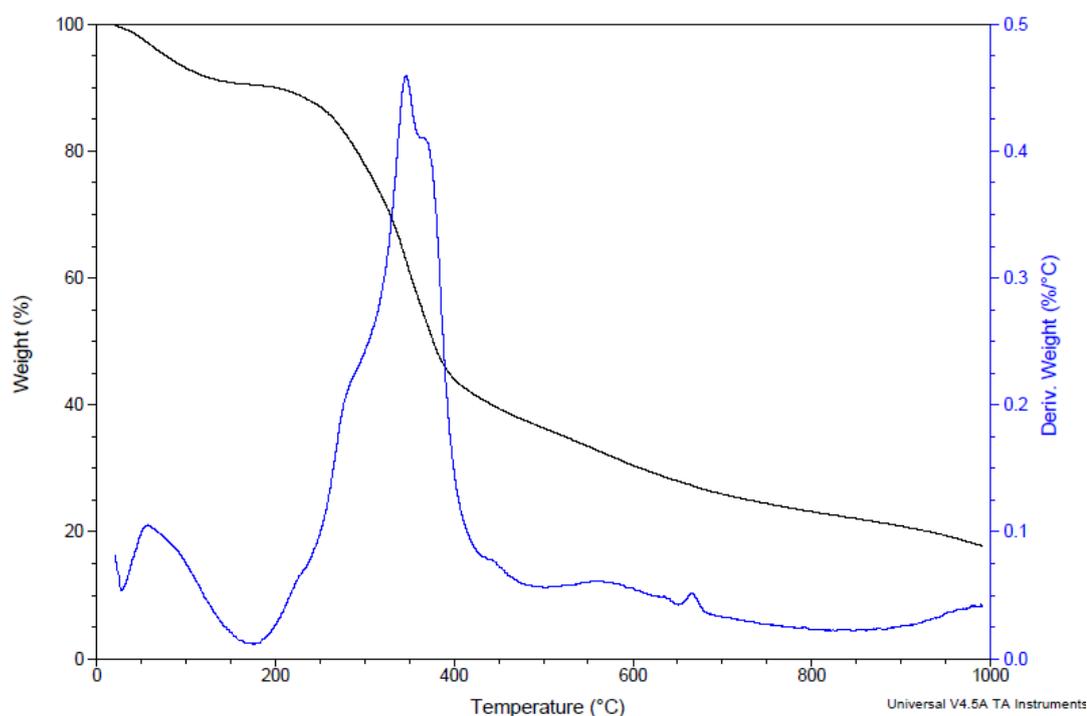


Figura 4.1 – Comportamento térmico da biomassa de torta de mamona.
Fonte: Autora.

Tais características, juntamente com o envoltório de lignina, conferem à macromolécula de celulose grande resistência à hidrólise, o que representa que estes materiais lignocelulósicos podem ser aplicados na biotecnologia (ARANTES e SADDLER, 2010).

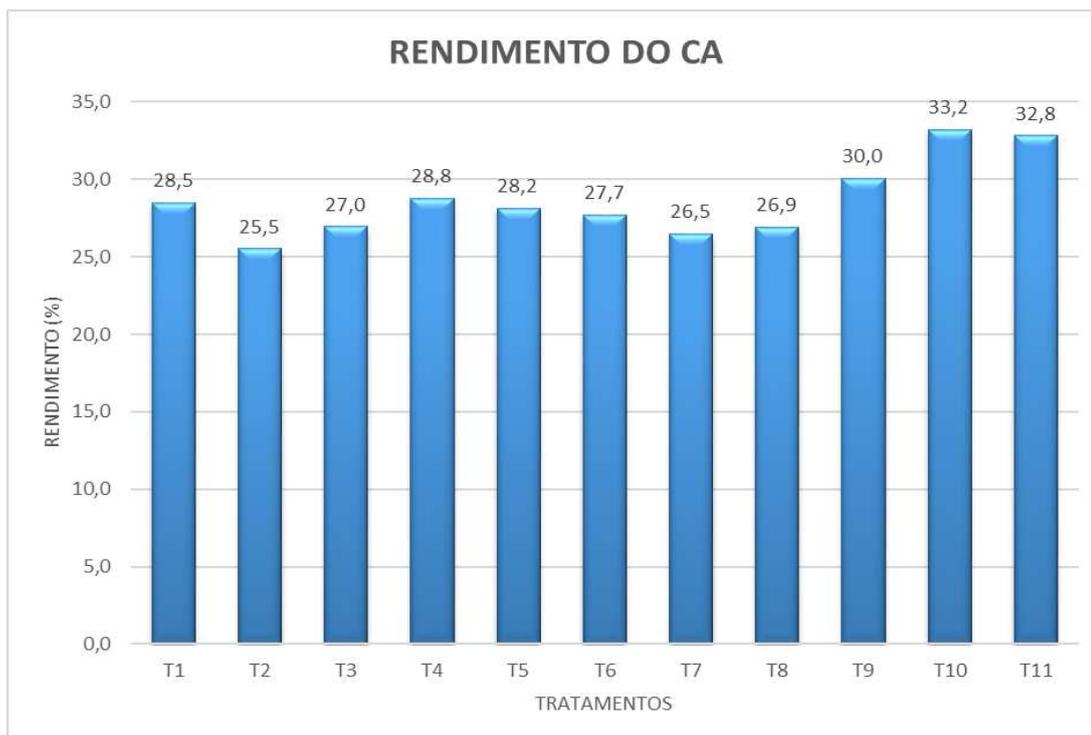
Em temperatura de 1000° C a Torta de Mamona (TM) obteve rendimento próximo aos 20%, apresentando bom resultado, uma vez que os materiais utilizados para a produção de CA, normalmente, não têm um rendimento tão alto. Este resultado entra em acordo com o teor de cinzas obtidos nas análises iniciais, ou seja, a estas temperaturas há a presença de compostos inorgânicos. Estes compostos são importantes para a sustentação dos macroporos e mesoporos que são utilizados para a formação dos pilares de alumínio.

4.2 Caracterização do Carvão Ativado (CA) da torta de mamona

4.2.1 Rendimento do Carvão Ativado (CA)

Ao final das lavagens, os carvões ativados foram pesados para o cálculo de rendimento do processo (Figura 4.2). Foram obtidos rendimentos acima de 25% em todos os tratamentos, porém os Tratamentos 9, 10 e 11 apresentaram maior rendimento. Estes resultados confirmam os observados no gráfico da análise de TG.

Esta propriedade não os classificam como os melhores tratamentos, uma vez que as características dos CA's são itens mais importantes, em termos de qualidade, na produção de CA para o processo de pilarização e, posterior aplicação na biotecnologia, sendo um dos parâmetros essenciais: a área superficial, volume dos poros e mesoporosidade, ou seja, as análises químicas e de estrutura definem o tratamento com melhor desempenho.



Fonte: Autora.

Figura 4.2 – Rendimento do Carvão Ativado de Torta de Mamona.

Estes resultados de rendimento dos CA's foram obtidos após as lavagens para remoção do ácido fosfórico, portanto, pode-se haver alterações quanto às perdas no processo de lavagem com água destilada.

Os resultados desta pesquisa mostraram-se superiores aos encontrados por Borges *et al.* (2015) em carvões ativados produzidos a partir de resíduos da madeira de Candeia, com variação de 11,89 a 30,08%; Nabais *et al.* (2011) obteve rendimento de 13 a 24% utilizando casca de café; e Brito *et al.* (2015) produziu carvão ativado a partir de caroço de umbu com rendimento de 14,04%.

Em estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química utilizando ácido fosfórico como ativante Linhares, Marcílio e Melo (2016), obtiveram rendimento de 37,2% com ativação e, de 38,3 a 41,7 sem ativação. Resultados estes superiores aos encontrados neste trabalho.

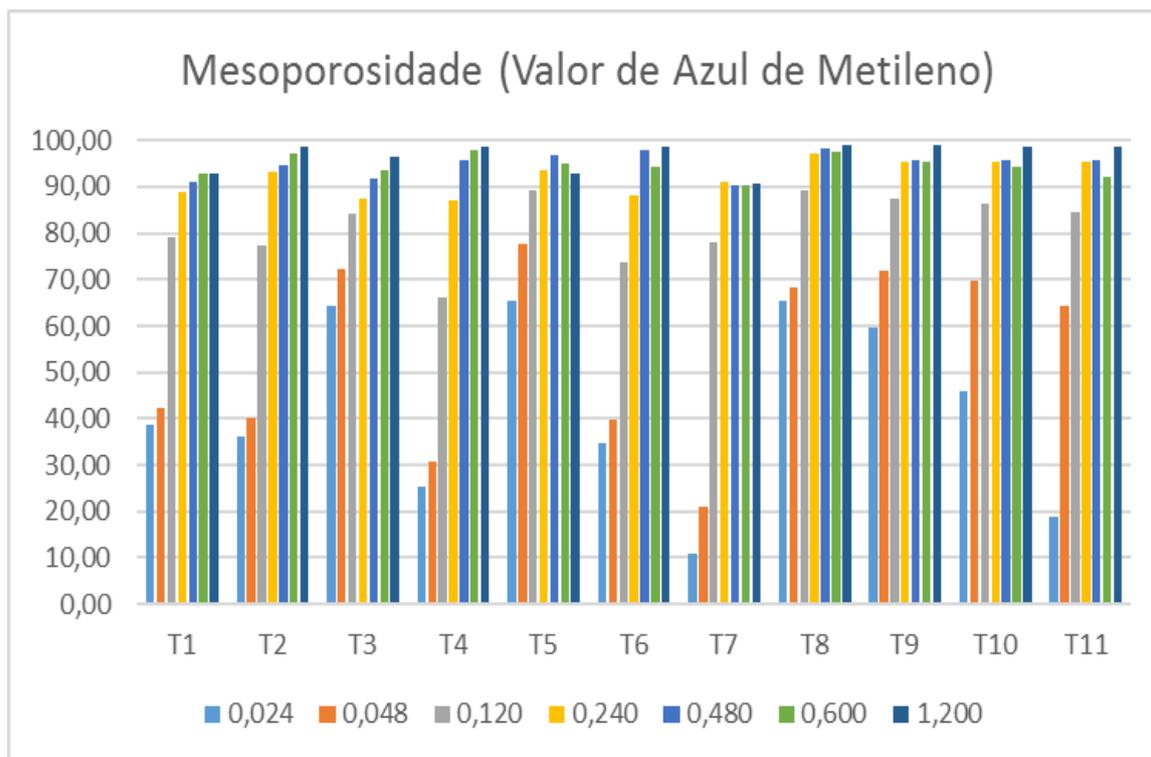
4.2.2 Mesoporosidade

O CA apresenta características bem variadas, como a forma, tamanho, área superficial, tamanho, quantidade, volume e distribuição dos poros, bem como as características físico-químicas do material.

A variação de tais características podem resultar em diferentes tipos de carvão ativado com capacidade maior de adsorção, dependendo das características dos poros.

A mesoporosidade de materiais carbonáceos está relacionada com a análise de azul de metileno. Na Figura 4.3 pode-se observar que praticamente todos os tratamentos obtiveram bons resultados de adsorção do azul de metileno. Isso mostra que os CA's têm grande quantidade de mesoporos, os quais favorecem as trocas de íons e cátions responsáveis pela catalisação de reações e ainda pela utilização destes poros para a formação dos pilares no processo de pilarização.

Os resultados de mesoporosidade demonstram, também, que este material tem grande capacidade adsortiva, podendo, assim, ser utilizado para outros fins.



Fonte: Autora.

* T1 (400° C, 60 min., 20% H₃PO₄); T2 (800° C, 60 min., 20% H₃PO₄); T3 (400° C, 180 min., 20% H₃PO₄); T4 (800° C, 180 min., 20% H₃PO₄); T5 (400° C, 60 min., 40% H₃PO₄); T6 (800° C, 60 min., 40% H₃PO₄); T7 (400° C, 180 min., 40% H₃PO₄); T8 (800° C, 180 min., 40% H₃PO₄); T9 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄); T10 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄); T11 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄).

Figura 4.3 – Mesoporosidade em percentagem (%) de valor de azul de metileno.

Os mesoporos são muito importantes, pois o processo de pilarização acontece principalmente nos meso e macroporos.

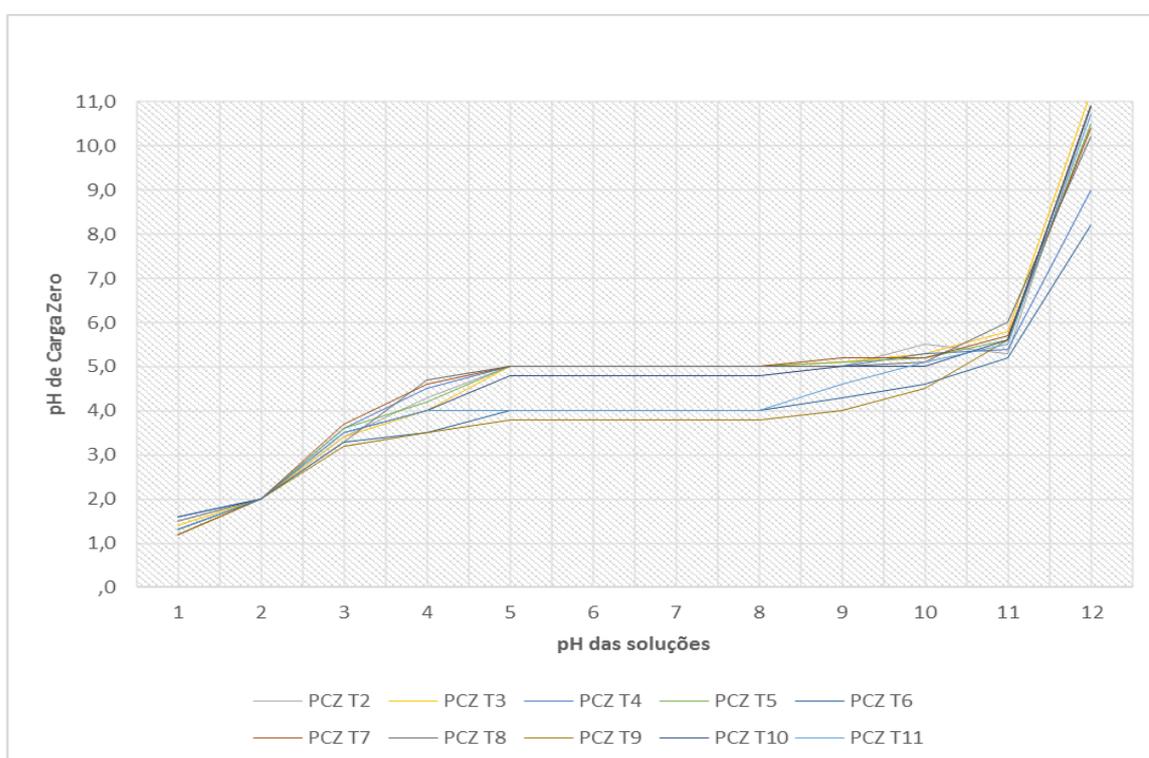
4.2.3 pH de Carga Zero (PCZ)

O pH de Carga Zero corresponde ao pH da solução, na qual substâncias anfotéricas possuem carga neutra, ou seja, tem o mesmo número de grupos amina catiônicos e carboxila aniônicos (BURKINSHAW, 2016). E resulta no valor total, ou seja, a carga tanto da superfície interna quanto da superfície externa (MENÉNDEZ; ILLÁN-GÓMEZ; RADOVIC, 1995).

O PCZ obtido para ambas os CA's correspondem à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, quando os CA's se comportam como um tampão.

Na figura 4.4 observa-se as curvas de PCZ. De acordo com os resultados pode-se confirmar a característica ácida dos CA's em todos os tratamentos. Os pH's variaram entre 4,0 e 5,0. Sendo assim, afirma-se que o pH dos CA's são ácidos, resultado este já esperado, pela ativação química utilizando um ácido.

As curvas de PCZ tiveram praticamente o mesmo comportamento, mesmo em diferentes condições de obtenção dos CA's, mostrando que os mesmos têm pH de atuação semelhantes. E que apresentaram pH constante na faixa de pH's iniciais entre 4 e 10, confirmando uma ampla faixa de utilização de tais materiais.



Fonte: Autora.

Figura 4.4 – Curvas de PCZ dos CA's obtidos a partir da torta de mamona.

4.2.4 Ácido e base de Boehm

Os carvões com propriedades superficiais ácidas possuem a propriedade de troca de cátions enquanto os com propriedades superficiais básicas têm o comportamento de troca de ânions (BOEHM, 1994).

Pela caracterização química da superfície dos CA's foi observado uma grande quantidade de sítios ácidos em relação ao material carbonizado, como pode ser visto na Tabela 4.2.

Foi verificado que os grupos funcionais presentes em maior quantidade na superfície dos CA's foram os carboxílicos e os fenólicos em quase todas as amostras. Estes resultados estão de acordo com os PCZ's, e com isso, confirmam o caráter ácido do CA de TM produzido a partir da ativação utilizando ácido fosfórico.

Foi possível observar que os ácidos carboxílicos se destacam dentre os demais ácidos, característica muito importante, pois quanto maior a quantidade de carboxílicos melhor a atividade catalítica do CA.

Tabela 4.2 – Ácido de Boehm (Fenólicos, Lactônicos e Carboxílicos)

	Fenólicos (mol/g)	Lactônicos (mol/g)	Carboxílicos (mol/g)	% Fenólicos	% Lactônicos	% Carboxílicos
T1	0,108	0,056	0,163	33,0	17,1	49,9
T2	0,111	0,052	0,165	33,8	15,7	50,5
T3	0,090	0,072	0,135	30,4	24,2	45,4
T4	0,108	0,053	0,159	33,8	16,5	49,7
T5	0,081	0,082	0,117	28,8	29,3	41,9
T6	0,096	0,067	0,141	31,6	22,0	46,4
T7	0,080	0,081	0,119	28,7	28,8	42,5
T8	0,091	0,065	0,132	31,4	22,7	45,9
T9	0,067	0,099	0,112	24,1	35,6	40,2
T10	0,101	0,058	0,138	34,1	19,6	46,3
T11	0,071	0,096	0,108	25,9	34,8	39,3

* T1 (400° C, 60 min., 20% H₃PO₄); T2 (800° C, 60 min., 20% H₃PO₄); T3 (400° C, 180 min., 20% H₃PO₄); T4 (800° C, 180 min., 20% H₃PO₄); T5 (400° C, 60 min., 40% H₃PO₄); T6 (800° C, 60 min., 40% H₃PO₄); T7 (400° C, 180 min., 40% H₃PO₄); T8 (800° C, 180 min., 40% H₃PO₄); T9 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄); T10 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄); T11 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄).

Na tabela 4.3 consta os resultados de Base de Boehm. Como pode ser observado tais valores confirmam a acidificidade dos CA's, uma vez que estes mostraram-se baixa basicidade.

Tabela 4.3 – Base de Boehm

Tratamentos	Base de Boehm (mol/g)
T1	0,318
T2	0,317
T3	0,188
T4	0,189
T5	0,256
T6	0,189
T7	0,125
T8	0,318
T9	0,123
T10	0,062
T11	0,124

* T1 (400° C, 60 min., 20% H₃PO₄); T2 (800° C, 60 min., 20% H₃PO₄); T3 (400° C, 180 min., 20% H₃PO₄); T4 (800° C, 180 min., 20% H₃PO₄); T5 (400° C, 60 min., 40% H₃PO₄); T6 (800° C, 60 min., 40% H₃PO₄); T7 (400° C, 180 min., 40% H₃PO₄); T8 (800° C, 180 min., 40% H₃PO₄); T9 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄); T10 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄); T11 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄).

4.2.5 Determinação da área pelo método BET por adsorção de N₂

O carvão ativado apresenta uma boa superfície específica, poroso e que proporciona uma área superficial interna que se estende de 80 m²/g a 1200 m²/g (ROUQUEROL *et al.*, 1999; ROCHA, 2006). É caracterizado com uma variedade de forma, tamanho de partícula, volume de poro, área superficial, estrutura do microporo, distribuição de tamanho de poro e características físicas e químicas da superfície. Todos esses parâmetros podem ser modificados, obtendo-se diferentes tipos de carvão e de características melhoradas, o que lhes confere maior capacidade de absorção - tanto em fase líquida quanto gasosa (PIS *et al.*, 1962 e WANG *et al.*, 2003; ROCHA, 2006).

Como pode ser observado na Tabela 4.5, os CA apresentaram área BET elevadas, destacando melhores resultados os tratamentos T8 (310,94 m²/g), T11 (271,58 m²/g), T9 (264,57 m²/g), T6 (254,91 m²/g) e T10 (251,66 m²/g). Estes bons resultados se deve às condições de altas temperaturas utilizadas no processo de obtenção dos CA, uma vez que

temperaturas elevadas proporcionam melhor qualidade do CA. Foi possível observar também que, quanto maior a concentração da solução ativante e maior o tempo, melhores os resultados obtidos.

Isso pode ser confirmado pelo resultado da área superficial externa (Tabela 4.4) que mostrou, novamente, o destaque para o tratamento T8 (134,70 m²/g), obtendo assim, o melhor resultado. Este resultado se deve ao emprego de altas temperaturas, do tempo e da concentração do ativante de obtenção do CA.

Tabela 4.4 – Área BET e área superficial externa dos CA's

Tratamentos	Área BET (m ² /g)	Área superficial externa (m ² /g)
T1	76,04	32,26
T2	125,70	43,18
T3	80,69	25,29
T4	196,60	82,51
T5	34,21	14,40
T6	254,91	97,58
T7	31,16	16,44
T8	310,94	134,70
T9	264,57	95,61
T10	251,66	84,40
T11	271,58	92,29

* T1 (400° C, 60 min., 20% H₃PO₄); T2 (800° C, 60 min., 20% H₃PO₄); T3 (400° C, 180 min., 20% H₃PO₄); T4 (800° C, 180 min., 20% H₃PO₄); T5 (400° C, 60 min., 40% H₃PO₄); T6 (800° C, 60 min., 40% H₃PO₄); T7 (400° C, 180 min., 40% H₃PO₄); T8 (800° C, 180 min., 40% H₃PO₄); T9 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄); T10 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄); T11 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄).

Em estudos utilizando bambu para produção de Carvão Ativado (CA) seguindo um processo de ativação de uma ou duas etapas com KOH, Correa *et al.* (2017) observaram que os CAs apresentaram áreas superficiais de 2000-2500 m²/g, bem como Linhares, Marcílio e Melo (2016) em pesquisa sobre a produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química utilizando ácido fosfórico como ativante, observaram área superficial de 905,68 m²/g com ativação e, 12,35 a 597,33 m²/g sem ativação. Os resultados dos dois estudos foram superiores aos encontrados neste trabalho.

Tabela 4.5 – Área e volume do microporo dos CA's

Tratamentos	Área do microporo (m ² /g)	Volume do microporo (cm ³ /g)
T1	43,77	0,020
T2	82,52	0,038
T3	55,39	0,025
T4	114,09	0,052
T5	19,80	0,009
T6	157,33	0,072
T7	14,71	0,006
T8	176,23	0,082
T9	168,95	0,077
T10	167,26	0,077
T11	169,30	0,079

* T1 (400° C, 60 min., 20% H₃PO₄); T2 (800° C, 60 min., 20% H₃PO₄); T3 (400° C, 180 min., 20% H₃PO₄); T4 (800° C, 180 min., 20% H₃PO₄); T5 (400° C, 60 min., 40% H₃PO₄); T6 (800° C, 60 min., 40% H₃PO₄); T7 (400° C, 180 min., 40% H₃PO₄); T8 (800° C, 180 min., 40% H₃PO₄); T9 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄); T10 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄); T11 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄).

Com relação a área e o volume do microporo os tratamentos utilizando temperaturas mais altas obtiveram melhores resultados. Podendo destacar os tratamentos T11 (179,30 m²/g) e T8 (176,23 m²/g), respectivamente em área dos microporos. O tratamento T8 obteve volume do microporo de 0,082 cm³/g, resultado este que qualifica ainda mais a qualidade dos poros do referido CA, pois mesmo sendo considerados microporos têm volumes consideravelmente altos.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) fornece informações acerca da morfologia de materiais sólidos e observações de superfícies rugosas. Nos Carvões Ativados a MEV é utilizada para visualizar área superficial, o tamanho e a forma dos poros.

Sendo assim, a morfologia e o tamanho das partículas dos CA's foram analisados por MEV. As figuras 4.4 a 4.13 constam as imagens dos CA's de todos os tratamentos.

Como pode ser analisado, nas amostras de CA têm uma estrutura hexagonal com formação de túbulos, algumas amostras com canais mais definidos, sulcos celulósicos fibrosos e poros de diferentes tamanhos. Ainda apresentaram grande quantidade de poros na superfície.

A presença de um grande número de poros pode ser explicada pela utilização de altas temperaturas no processo de pirólise de ativação, pois produzem modificações estruturais devido a evaporação de componentes voláteis. A estrutura do CA é semelhante à estrutura de outros materiais carbonizados.

Estas características se tornam importantes para facilitar reações durante o processo de pilarização. Os pilares são formados nos poros do carvão, fazendo-o estabilizar-se e, com isso, evitar que os poros do catalisador sejam obstruídos pelas moléculas do óleo, e ainda facilitar as trocas iônicas e catiônicas durante o processo de transesterificação, para que o material atue como um catalisador eficiente.

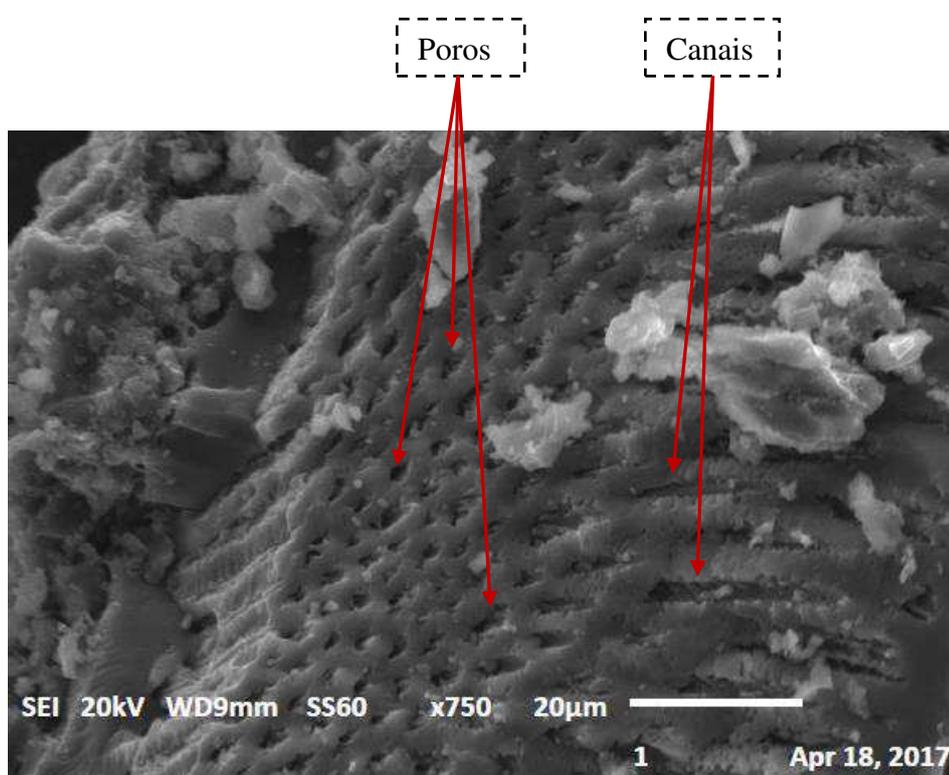


Figura 4.5 – MEV do Tratamento T1 (400° C, 60 min., 20% H₃PO₄).

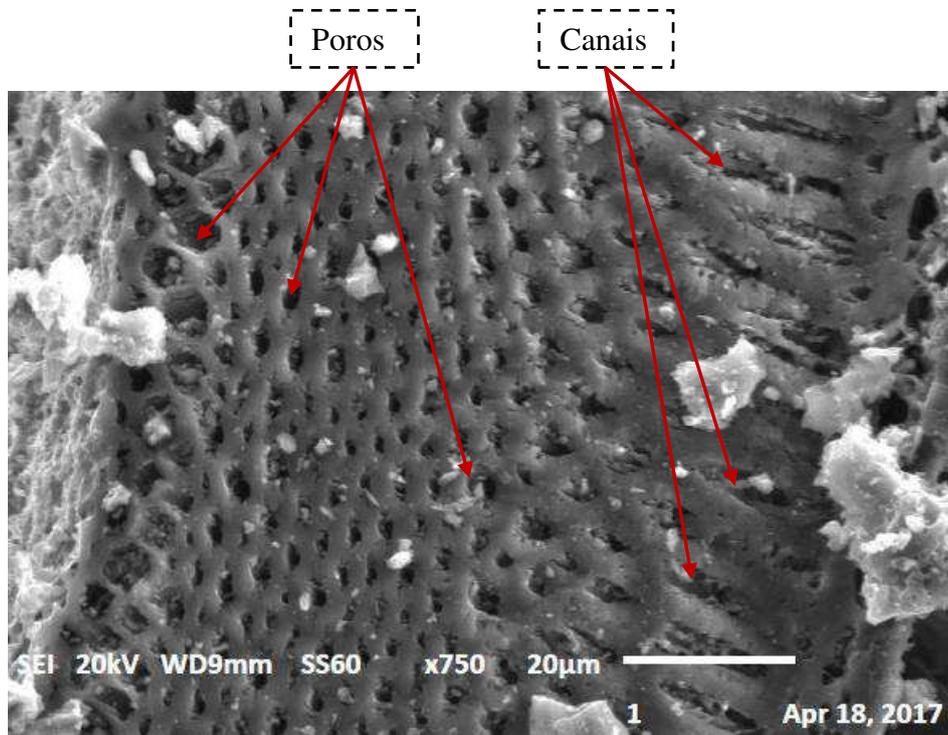


Figura 4.6 – MEV do tratamento T2 (800° C, 60 min., 20% H₃PO₄).

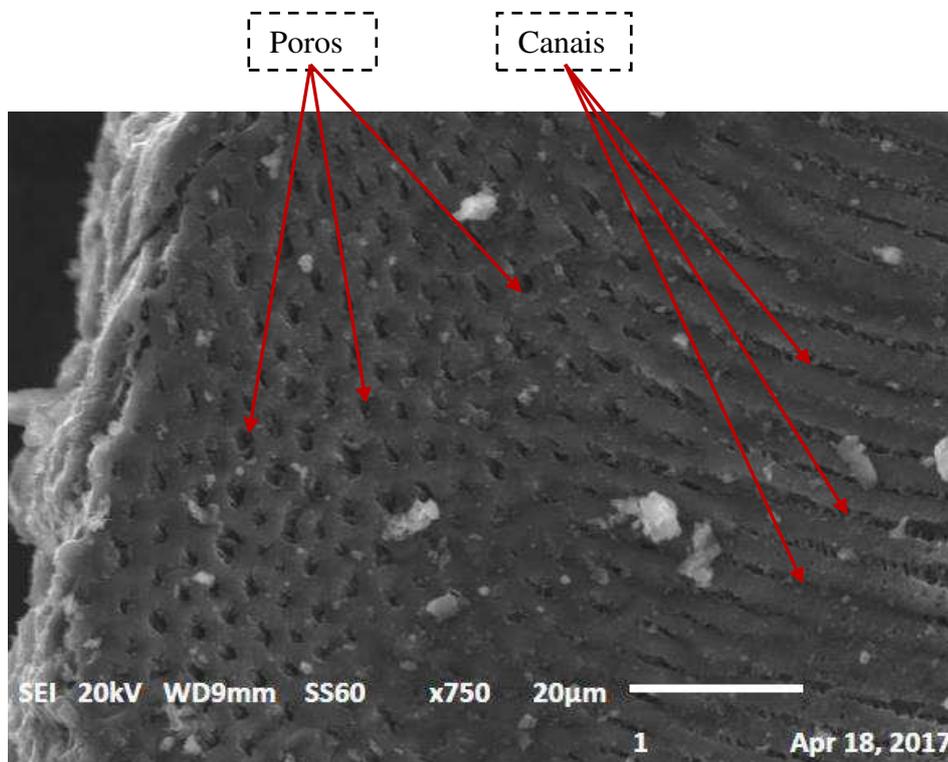


Figura 4.7 – MEV do tratamento T3 (400° C, 180 min., 20% H₃PO₄).

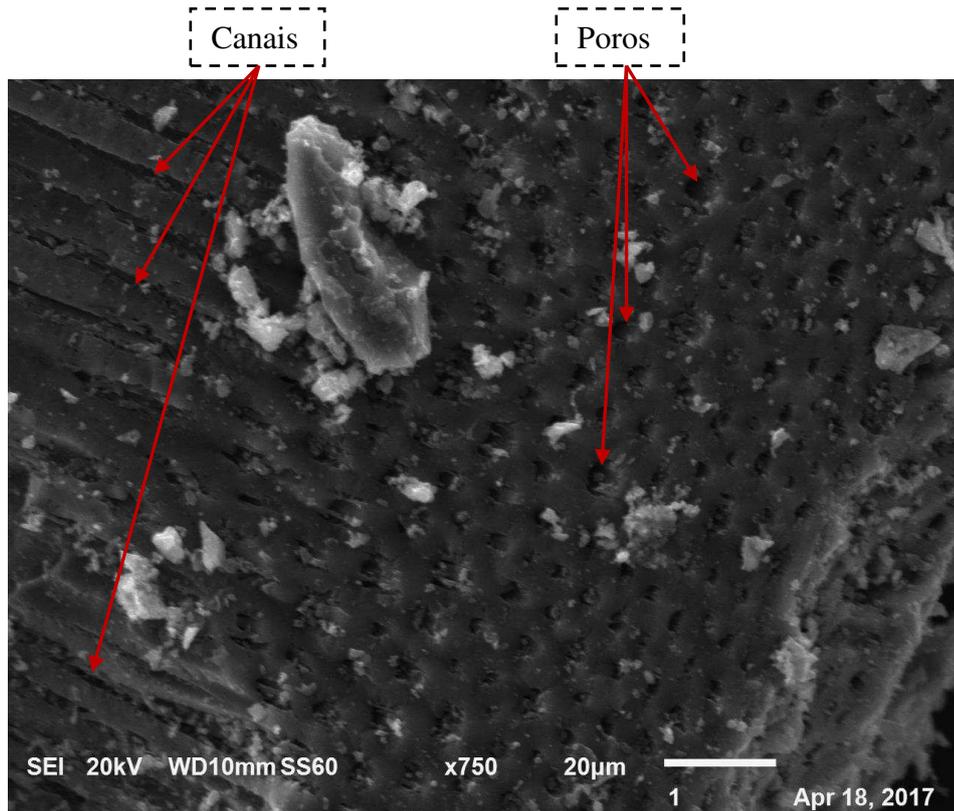


Figura 4.8 – MEV do tratamento T4 (800° C, 180 min., 20% H₃PO₄).

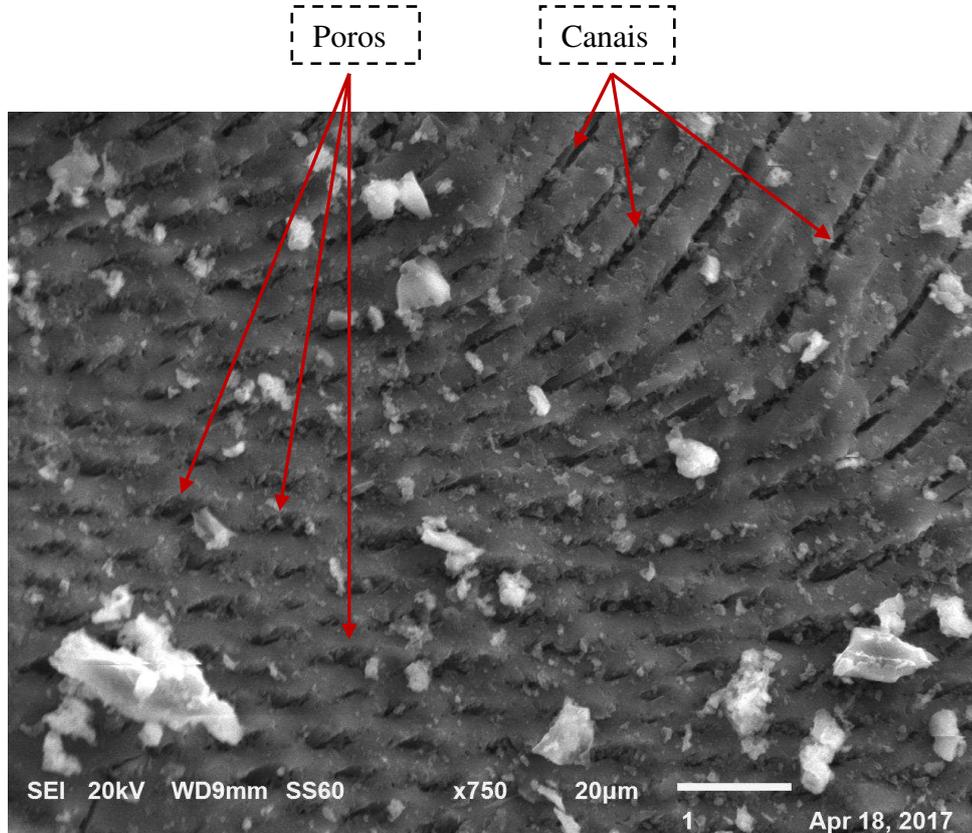


Figura 4.9 – MEV do tratamento T5 (400° C, 60 min., 40% H₃PO₄)

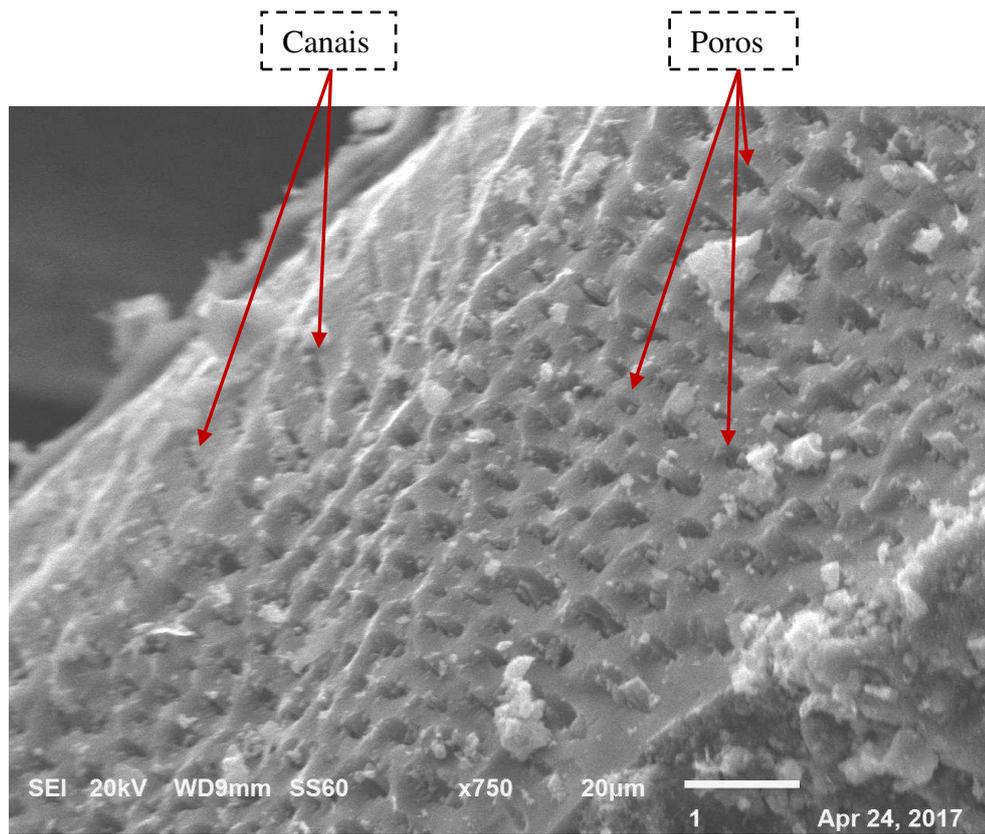


Figura 4.10 – MEV do tratamento T6 (800° C, 60 min., 40% H₃PO₄).

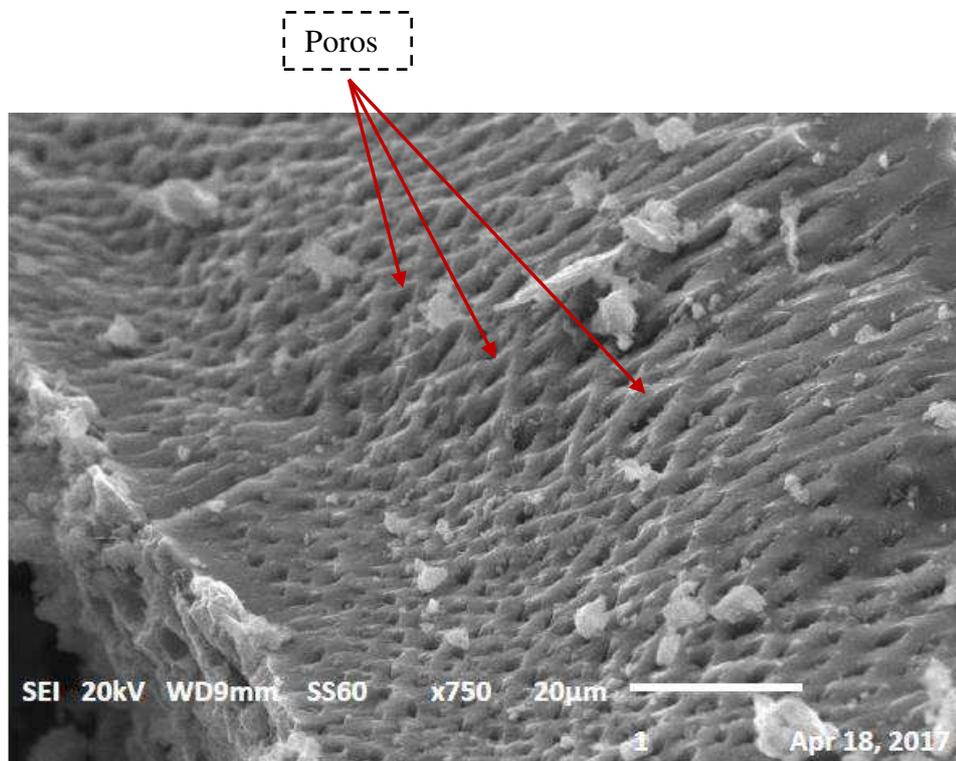


Figura 4.11 – MEV do tratamento T7 (400° C, 180 min., 40% H₃PO₄).

Algumas amostras de CA apresentaram-se com canais mais definidos, regulares e uniformes. No entanto, levando em consideração as outras análises, foi possível confirmar que o CA do tratamento T8 foi o melhor carvão, sendo então, utilizado para produção em maior quantidade para realização do processo de pilarização e, posterior, utilização como catalisador.

A presença desses poros, em quantidade e tamanhos satisfatórios, ainda confere um aprimoramento da reação de transesterificação, uma vez que esses macro e mesoporos atuam como condutos de transporte de reagentes para acesso rápido aos sítios ativos.

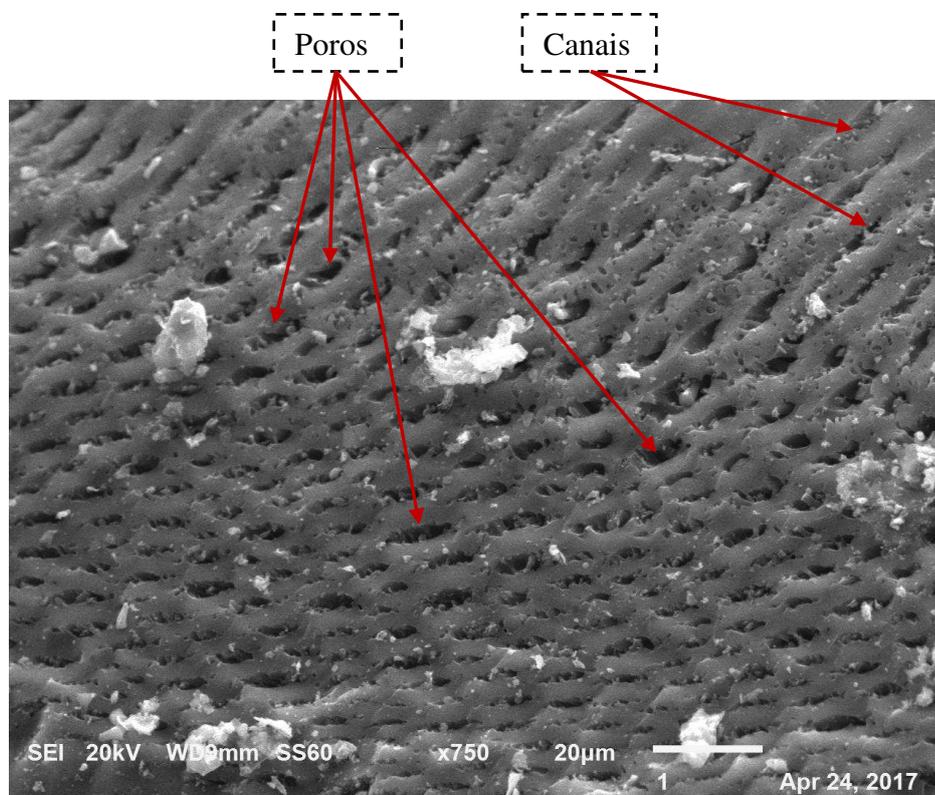


Figura 4.12 – MEV do tratamento T8 (800° C, 180 min., 40% H₃PO₄).

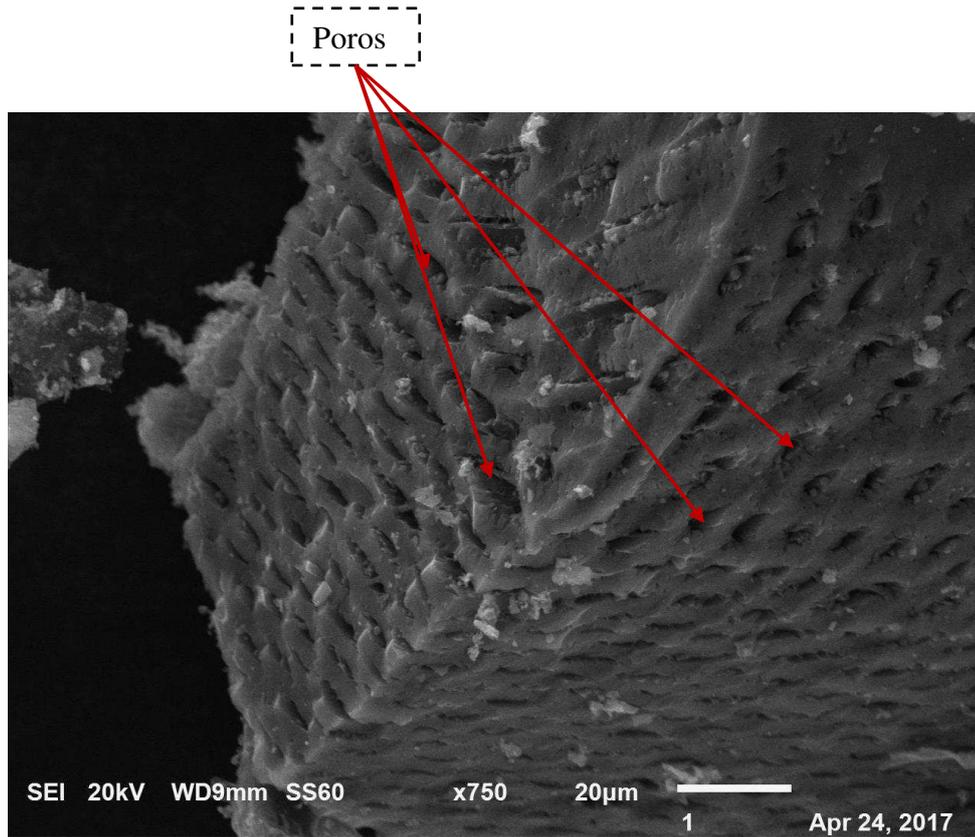


Figura 4.13 – MEV do tratamento T9 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄).

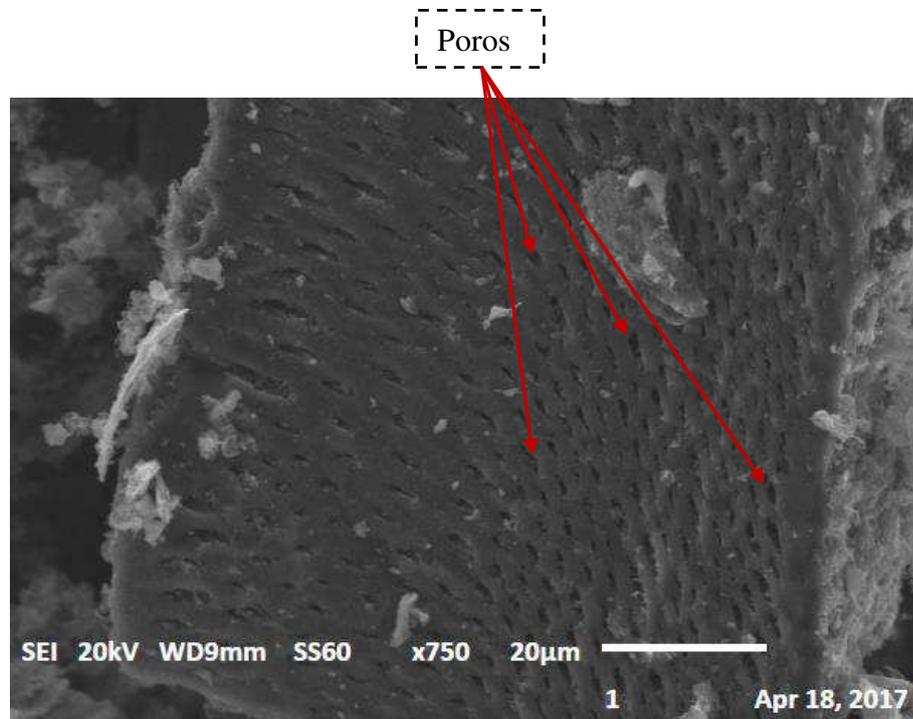


Figura 4.14 – MEV do tratamento T10 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄).

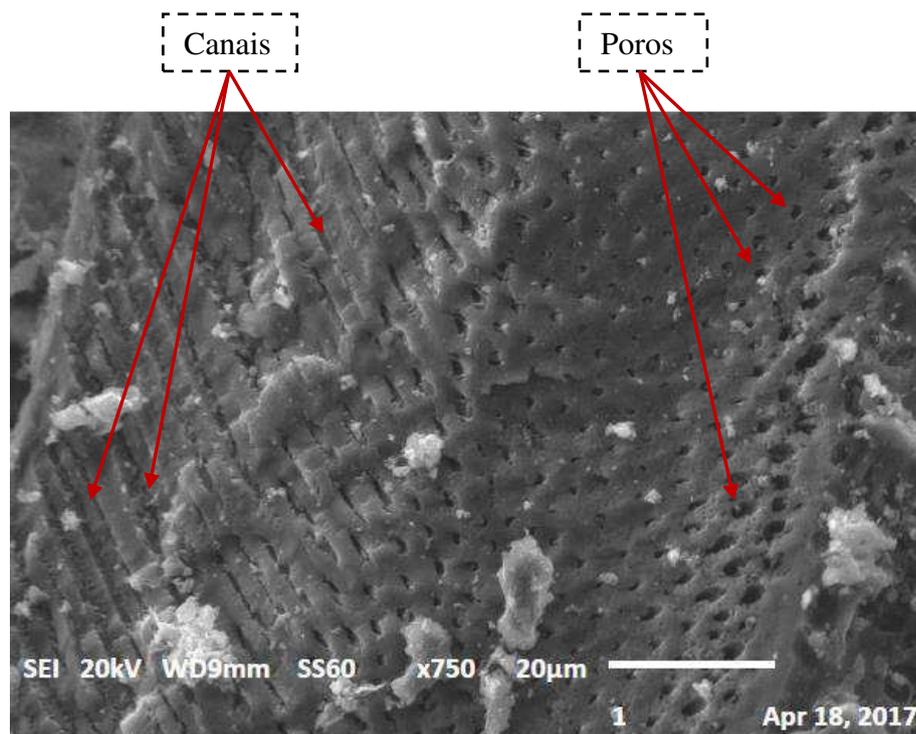


Figura 4.15 – MEV do tratamento T11 (600° C, 120 min., 30% H₃PO₄).

4.3 Caracterização do Carvão Ativado Pilarizado (CAP)

O cloreto de alumínio, utilizado na pilarização, atua como um ácido de Lewis, pois o átomo de alumínio apresenta em sua estrutura um centro fortemente positivo, que é atraído para os átomos de cloro que são eletronegativos. Desta forma, apresenta deficiência de elétrons. Sendo assim, se sentem atraídos por substâncias que tenham pares de elétrons que podem se ligar. E assim, essas características dão alto poder de adsorção e catálise.

Na Figura 4.16, pode-se visualizar uma estrutura com arranjos bem definidos e poros aparentemente fechados, devido a formação dos pilares pela aplicação do processo de pilarização. Isso acontece pela presença dos grupos carboxílicos no início dos poros, o que faz com que o alumínio fique acoplado na estrutura interna dos poros e ocorre a formação dos pilares, mas ainda constam espaços que facilitam a passagem do metanol e que determina as características catalíticas.

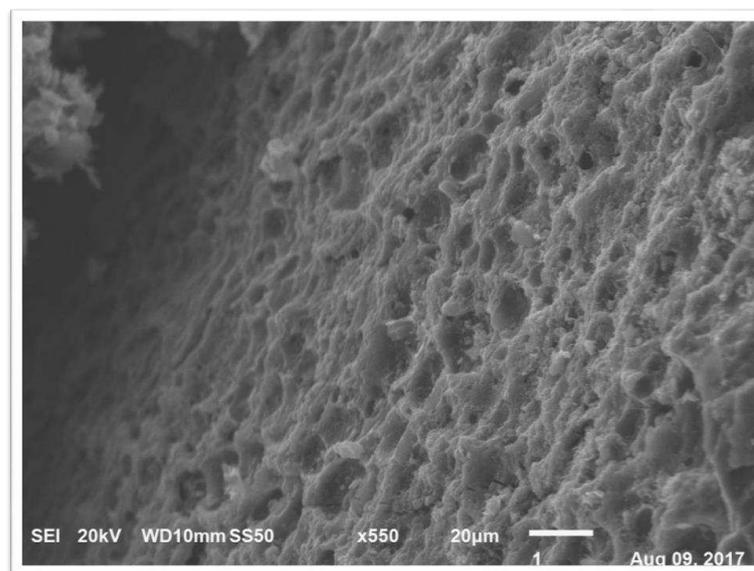


Figura 4.16 – MEV do CAP do Tratamento 8.
Fonte: Autora.

Na tabela 4.6 consta a caracterização da área superficial e dos poros por adsorção de N_2 do CAP. Como pode ser observado houve diminuição da área superficial e volume dos poros, uma vez que estes se encontram preenchidos pelos pilares de alumínio. Os pilares servem como sustentação dos poros para que não haja obstrução dos mesmos, quando em contato com o metanol e o óleo e, com isso, atuar como fator positivo em manter a atividade catalítica, se o CAP for reutilizado para a obtenção de biodiesel.

Tabela 4.6 – Caracterização da superfície e dos poros por adsorção de N_2 do CAP

Análises	CAP
Área superficial (m^2/g)	11,30
Volume do poro (cm^3/g)	0.011
Volume total do poro (cm^3/g)	$1,44^{-02}$

4.4 Caracterização dos *blends* de óleos

Na Tabela 4.7 consta os resultados e desvio padrão da caracterização das formulações dos óleos (mamona e algodão).

Tabela 4.7 – Média dos resultados da caracterização dos óleos

Análises	Formulações de <i>blends</i> de óleo				
	F1	F2	F3	F4	F5
Teor de água (%)	0,05 c	0,05 c	0,06 c	0,09 b	0,19 a
Cinzas (%)	3,44 ab	3,05 bc	3,54 a	3,22 abc	2,76 c
Acidez (%)	2,2 d	2,4 c	2,4 c	4,2 b	4,9 a
Peróxido (meq/1000 g)	0,58 a	0,57 a	0,48 b	0,48 b	0,38 c
Iodo	57,95 a	56,43 ab	55,52 b	47,00 c	46,90 c
Densidade (g/mL)	0,95 c	0,95 c	1,03 bc	1,19 b	1,33 a
Viscosidade (mm²/s)	5,59 e	8,01 b	13,58 c	23,79 b	41,41 a

* F1 – 100% algodão-0% mamona; F2 – 75% algodão-25% mamona; F3 – 50% algodão-50% mamona; F4 – 25% algodão-75% mamona; F5 – 0% algodão-100% mamona.

** As médias seguidas de letras iguais na mesma linha não diferem estatisticamente entre si.

As médias foram analisadas quanto ao teste de Turkey ao nível de 5% de probabilidade, sendo identificado diferença estatística significativa dos tratamentos, no caso, das formulações.

A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microrganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos (LOBO; FERREIRA e CRUZ, 2009). Foi observado que os *blends* de óleos de mamona e algodão apresentaram baixo teor de água, com variação de 0,05 a 0,19%, sendo que as formulações F1, F2 e F3 não diferiram estatisticamente.

O índice de acidez do óleo utilizado para a produção de biodiesel tem grande importância, uma vez que há relação entre o número de acidez e a corrosividade do

biocombustível. De acordo com os resultados obtidos nas análises pode-se observar que o óleo de mamona apresentou acidez menor quando comparado com o óleo de algodão. Não foi verificado diferença estatística nas formulações F1, F2 e F3.

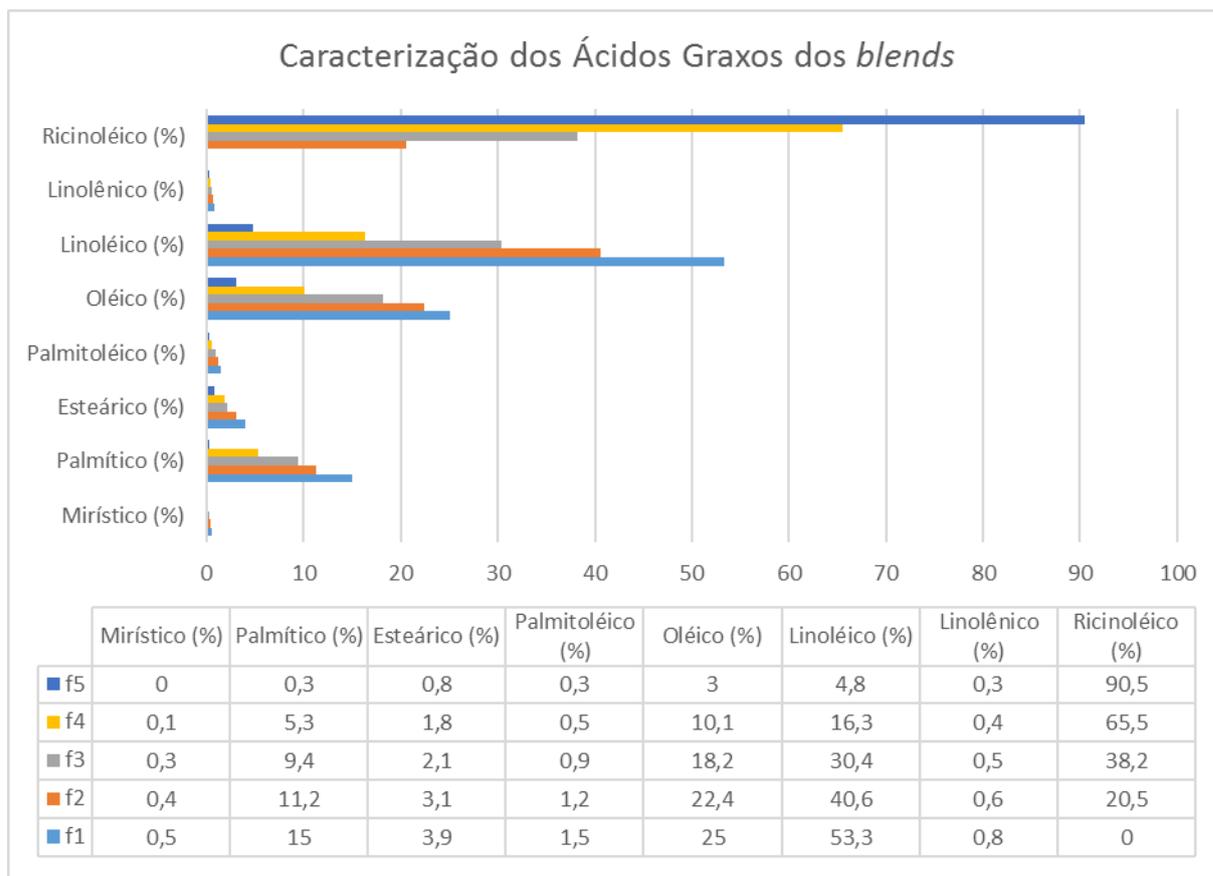
O índice de peróxido avalia a oxidação das gorduras, como os óleos estavam novos, os resultados encontrados foram bem baixos para todos os *blends*. A formulação F1 e F2 diferiram estatisticamente das demais.

A principal importância do índice de iodo é a determinação da estabilidade oxidativa, e ainda está relacionado com o grau de insaturação, a viscosidade e a densidade dos óleos. O *blend* F1 (100% algodão-0% mamona) obteve maior índice de iodo, ou seja, menor instabilidade oxidativa pela presença de ácidos graxos insaturados. Por outro lado, o *blend* F5 (0% algodão-100% mamona) apresentou melhor estabilidade oxidativa.

A densidade é outra característica importante do biodiesel, e está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas, também está relacionada com a viscosidade. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula (LOBO; FERREIRA e CRUZ, 2009). De acordo com os resultados, o óleo de mamona mostrou densidade elevada e, quando foi realizada a mistura dos dois óleos, esta propriedade diminuiu. Observa-se que a formulação F3 teve resultado intermediário, não diferindo estatisticamente da F1 e F2.

A viscosidade aumenta com o aumento da cadeia de carbono e diminui com o aumento de insaturação (Pinto *et al.*, 2005; Kumar *et al.*, 2013). O biodiesel obtido a partir de óleos com alta viscosidade pode trazer diversos problemas para o motor gás-óleo. Devido a isso, é de suma importância a determinação da viscosidade dos óleos que serão utilizados para este fim. Com relação aos resultados, foi observado que quando maior a quantidade de óleo de mamona, maior é o valor de viscosidade, considerado um dos maiores problemas relacionados ao biodiesel a partir deste óleo. O *blend* F3 (50% algodão-50% mamona) obteve bons resultados de viscosidade, mostrado assim, que é possível a mistura de óleo de algodão e óleo de mamona com o objetivo de diminuir esta propriedade.

Na Figura 4.17 consta a caracterização dos ácidos graxos das formulações de óleo (mamona e algodão).



Fonte: Autora.

* F1 – 100% algodão-0% mamona; F2 – 75% algodão-25% mamona; F3 – 50% algodão-50% mamona; F4 – 25% algodão-75% mamona; F5 – 0% algodão-100% mamona.

Figura 4.17 - Caracterização dos ácidos graxos dos *blends* de óleos (mamona e algodão).

4.5 Avaliação da conversão de óleo em biodiesel

4.5.1 Relação dos resultados com catálise homogênea e catálise heterogênea

Foram realizados alguns testes iniciais utilizando catalisador homogêneo (KOH) com a finalidade de determinar alguns parâmetros utilizados, posteriormente, na catálise heterogênea. Na figura 4.18 e 4.19 podemos observar a separação do complexo biodiesel-glicerina da catálise homogênea e heterogênea, respectivamente.

Foi verificado diferença na separação biodiesel-glicerina entre as duas catálises. Na heterogênea utilizando CAP, observa-se uma quantidade maior de glicerina decantada (parte inferior), o que não examinado na catálise usando KOH.

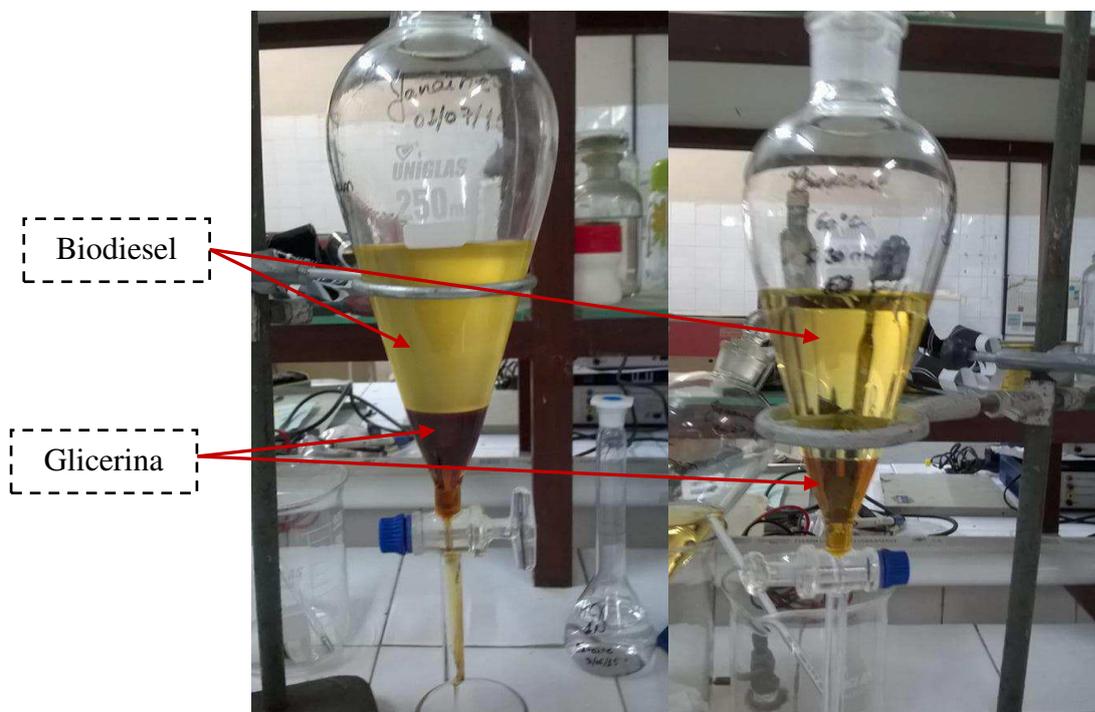


Figura 4.18 – Biodiesel de óleo de algodão e óleo de mamona, respectivamente, por catálise homogênea.

Fonte: Autora.

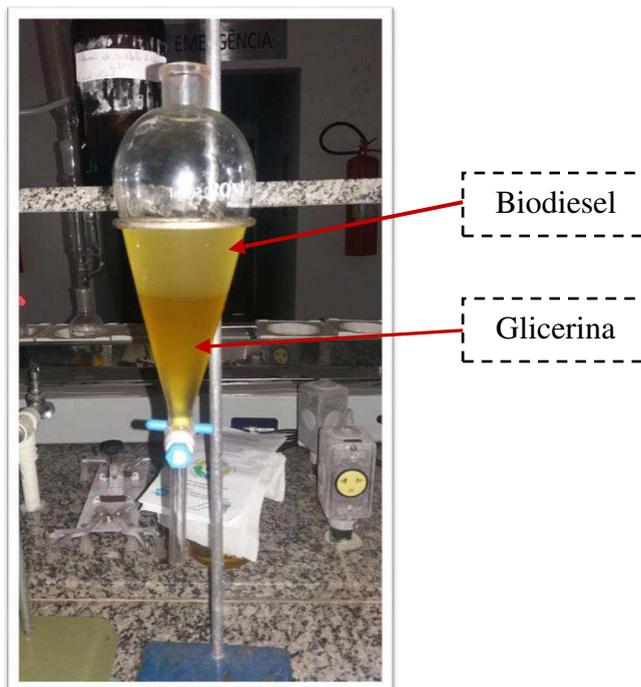


Figura 4.19 – Separação do complexo biodiesel-glicerina obtido com CAP, como catalisador

Fonte: Autora.

Na figura 4.20 pode-se observar o biodiesel obtido por catálise heterogênea, após a filtração (retirada do catalisador), lavagem com água destilada e secagem, apresentam cor amarela clara característica do biodiesel.



Figura 4.20 – Biodiesel obtido com CAP, como catalisador.

Fonte: Autora.

Uma das maiores vantagens da catálise heterogênea foi a quantidade de glicerina separada, uma vez que este é um dos grandes problemas utilizando catalisador homogêneo. Nas figuras 4.21 consta as quantidades de gliceras separadas na transesterificação por catálise homogênea. Os volumes obtidos foram de 25 mL, 23 mL, 16 mL, 14 mL e 8 mL, referente ao biodiesel utilizando a Formulação 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente.



Figura 4.21 – Glicerina dos biodieseis utilizando os blends (F1, F2, F3, F4 e F5) de óleo de algodão e óleo de mamona utilizando catálise homogênea (KOH).

Fonte: Autora.

Na catálise heterogênea, utilizando o CAP, pode-se observar que o volume de glicerina extraída (Figura 4.22) foi maior que em condições de catálise homogênea. Verificam-se volumes separados de aproximadamente 50 mL. Devido a isto, o método de catálise heterogênea apresenta esta característica como vantagem.



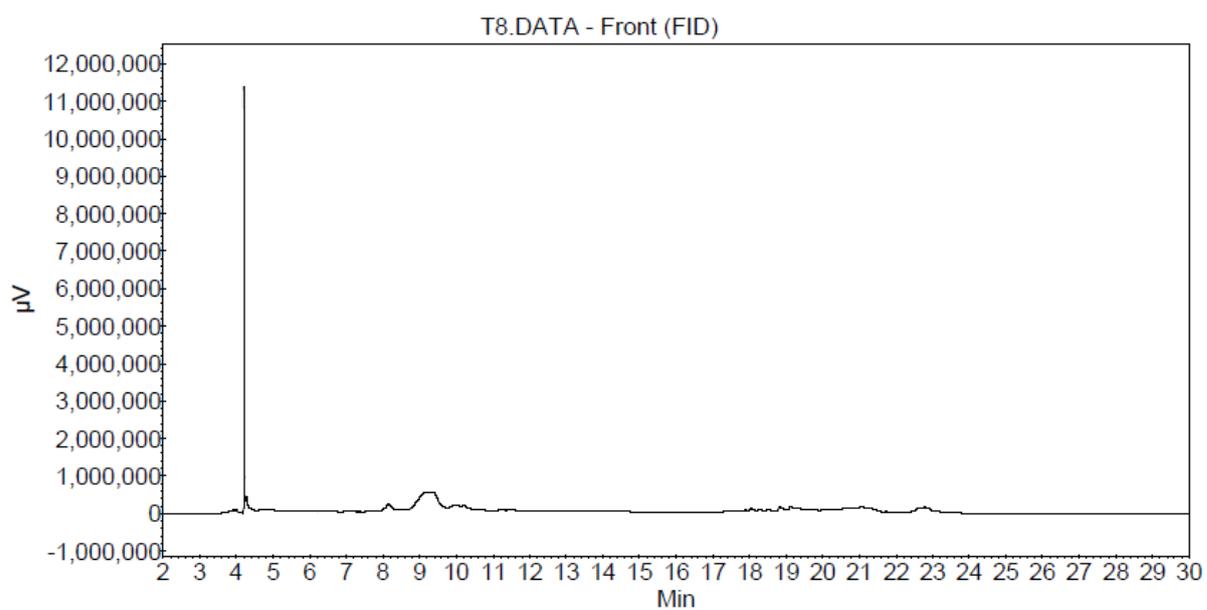
Figura 4.22 – Glicerina do biodiesel utilizando o *blend* F3 e CAP como catalisador.

Fonte: Autora.

4.5.2 Conversão em biodiesel utilizando CAP

A ação catalítica do CAP está relacionada com a estrutura do alumínio (utilizado no processo de pilarização), por apresentar uma extremidade fortemente negativa e um centro fortemente positivo. Quando o metanol entra em contato com o CAP, o oxigênio se liga ao centro positivo do alumínio, liberando o hidrogênio, resultando em uma acidificação no meio catalítico e, com isso, facilitando que a reação ocorra.

A conversão do óleo em ésteres metílicos foi obtida a partir da análise cromatográfica e identificação dos picos (Figura 4.23). O pico com surgimento em aproximadamente 4 minutos corresponde ao ésteres metílicos, ou seja, o biodiesel. Enquanto que os picos menores, surgidos em aproximadamente 9 minutos e 23 minutos, correspondem aos diglicerídios e triglicerídios, respectivamente.



Fonte: Autora.

Figura 4.23 – Cromatograma dos Ésteres Metálicos, diglicerídios e ditriglicerídios.

Na Tabela 4.8 pode-se ser observado os valores de conversão do *blend* (50% óleo de mamona e 50% óleo de algodão) em biodiesel.

Tabela 4.8 – Conversão do *blend* (50% óleo de mamona e 50% óleo de algodão) em biodiesel

TRATAMENTOS	CONVERSÃO (%)
T1	67,04
T2	83,53
T3	67,09
T4	79,79
T5	84,57
T6	85,65
T7	84,96
T8	89,92
T9	79,9
T10	78,80
T11	81,05

* T1 (100 °C, 1%, 80 rpm); T2 (150 °C, 1%, 80 rpm); T3 (100 °C, 3%, 80 rpm); T4 (150 °C, 3%, 80 rpm); T5 (100 °C, 1%, 100 rpm); T6 (150 °C, 1%, 100 rpm); T7 (100 °C, 3%, 100 rpm); T8 (150 °C, 3%, 100 rpm); T9 (125 °C, 2%, 90 rpm); T10 (125 °C, 2%, 90 rpm); T11 (125 °C, 2%, 90 rpm).

Mesmo utilizando sistema aberto, com refluxo de metanol, foi obtido bons resultados de conversão, destacando o tratamento T8 com 89,82% de conversão em FAME. Isso confirma a eficiência catalítica do CAP, que em condições não tão favoráveis ainda apresenta boa conversão.

Resultados semelhantes foram encontrados por Xie e Zhao (2014) estudando os catalisadores heterogêneos de CaO-MoO₃, utilizando sistema de refluxo de metanol em sistema aberto, como utilizado neste trabalho, obtiveram conversão de óleo em ésteres metílicos de 83,2%.

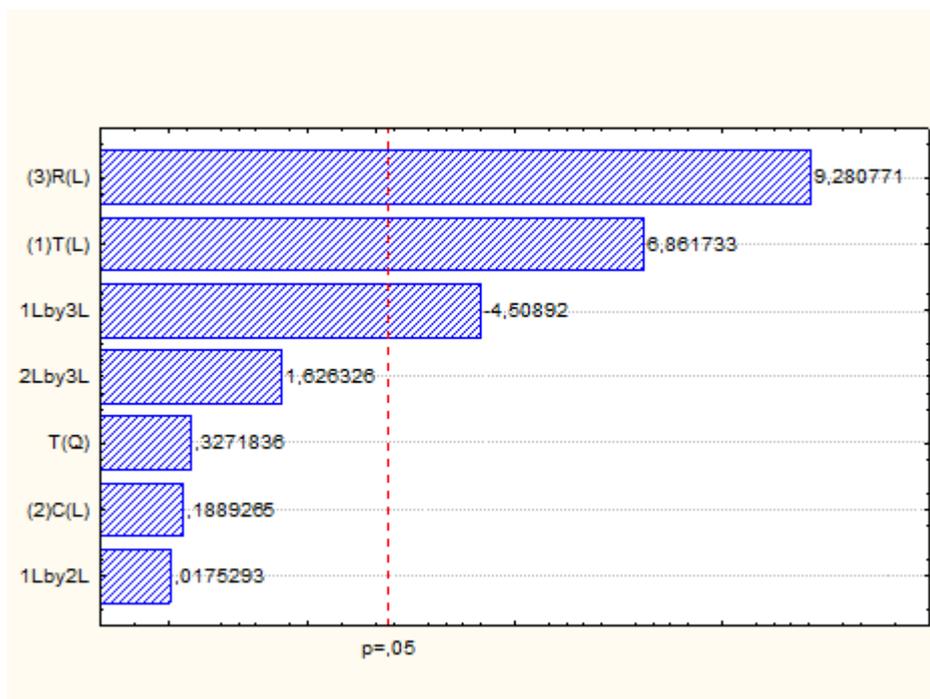
Quando utilizado CaO, como catalisador, em sistema de reação fechado (reator) Roschat *et al.* (2016) obtiveram conversão de FAME em mais de 97% de rendimento. Da mesma forma, Bet-Moushoul *et al.* (2016) obtiveram de 90 a 97% em conversão, Guldhe *et al.* (2017a) conseguiram conversão de 94,58%, Guldhe *et al.* (2017b) obtiveram conversão de até 98,28%, Chang *et al.* (2017) com rendimento em ésteres metílicos de 95%, Teo *et al.* (2017) com conversão em FAME de 97%.

De acordo com os dados acima mencionados, pode-se sugerir, para trabalhos futuros, a síntese de biodiesel catalisada por CAP em sistema fechado, utilizando reator Parr.

4.5.3 Avaliação da interação das variáveis

Para avaliação da interação das variáveis foi utilizado o gráfico de Pareto, com o objetivo de estudar as influências dos parâmetros sobre a resposta, ou seja, na conversão do óleo em biodiesel, bem como observar a significância, o parâmetro mais importante e o nível de seu efeito.

De acordo com o gráfico de Pareto (Figura 4.24), nota-se que a rotação é o parâmetro com maior efeito positivo na conversão em biodiesel, com uma maior influência significativa ($p=0,05$). Em seguida, observa-se a temperatura como segundo fator mais influente, com efeito significativo ($p=0,05$) positivo para o processo.



* R – Rotação; T – Temperatura; C – Concentração do Catalisador; L – Linear; Q – Quadrático.

Figura 4.24 – Gráfico de Pareto da conversão em FAME.

Ainda na figura 4.24, pode-se observar que a concentração do catalisador não mostrou-se significativo ($p=0,05$).

Foi utilizado o gráfico de Superfície de Resposta a fim de determinar o ponto ótimo da reação. Este gráfico tem papel fundamental para a modelagem e análise de problemas quando se utiliza vários fatores.

Primeiramente, foi construído um Gráfico de Superfície de Resposta do efeito da Temperatura e Rotação (Figura 4.25), os quais foram significativos segundo o Gráfico de Pareto, sobre a conversão em FAME.

A partir deste gráfico observa-se que o ponto ótimo da reação foi o correspondente à região de cor vermelho escuro. O aumento da velocidade de agitação foi benéfica para o processo, verificando as condições ótimas de rotação 100 rpm e temperatura de 150 °C. Nestas condições, a conversão em FAME atingiu 89,92%, melhor resultado usando sistema aberto.

Observa-se uma divergência nos resultados, pois nos testes utilizando catalisador homogêneo, quando aumentava a rotação observou-se que houve uma dificuldade da separação do complexo glicerina-biodiesel e, quando aplicado o catalisador heterogêneo o resultado foi contrário. A medida que a rotação aumentou, conseqüentemente, foi benéfica ao processo. Confirmando que, no caso de catálise heterogênea, pode-se utilizar rotações maiores, mesmo utilizando o óleo de mamona, que havia mostrado problemas quanto a este parâmetro.

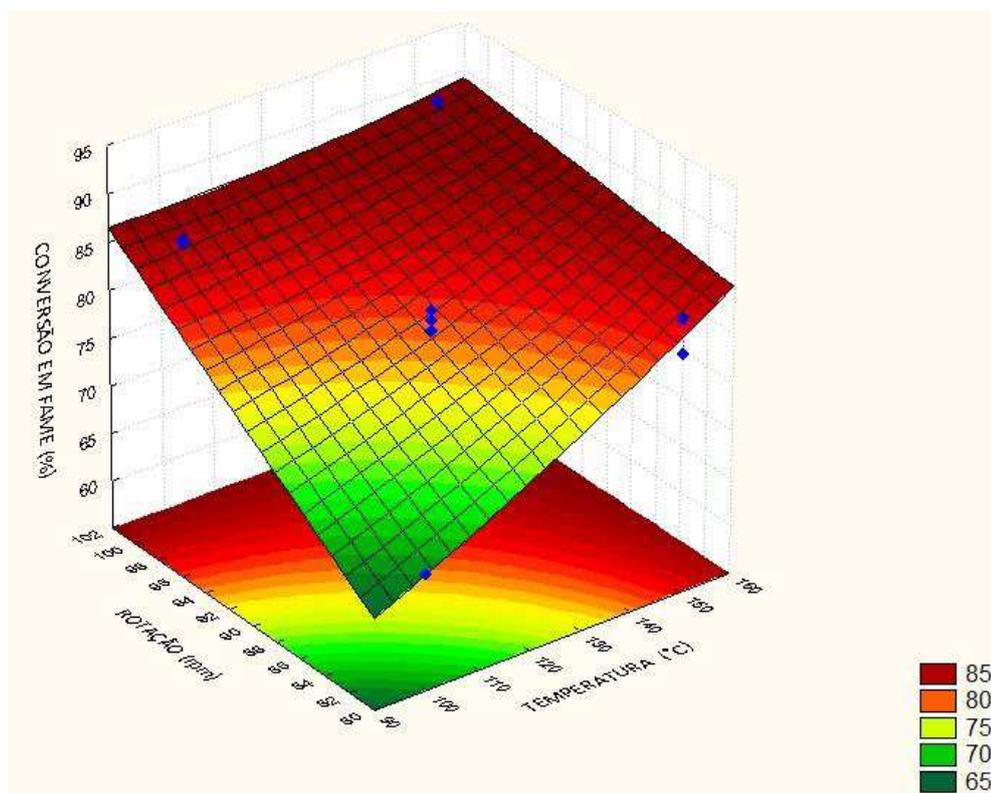


Figura 4.25 – Gráfico de superfície de resposta do efeito da Temperatura e Rotação sobre a conversão em FAME.

Mesmo o parâmetro de concentração do catalisador não sendo significativo (segundo o gráfico de Pareto) sobre a conversão em FAME, foi construído o Gráfico de Superfície de Resposta do efeito da Concentração e Temperatura (Figura 4.26). Observa-se que o ponto ótimo foi obtido na concentração de 3% do catalisador e a Temperatura de 150 °C.

Com relação ao Gráfico de Superfície de Resposta da Concentração e Rotação (Figura 4.27) foi verificado como ponto ótimo 3% do catalisador e rotação de 100 rpm.

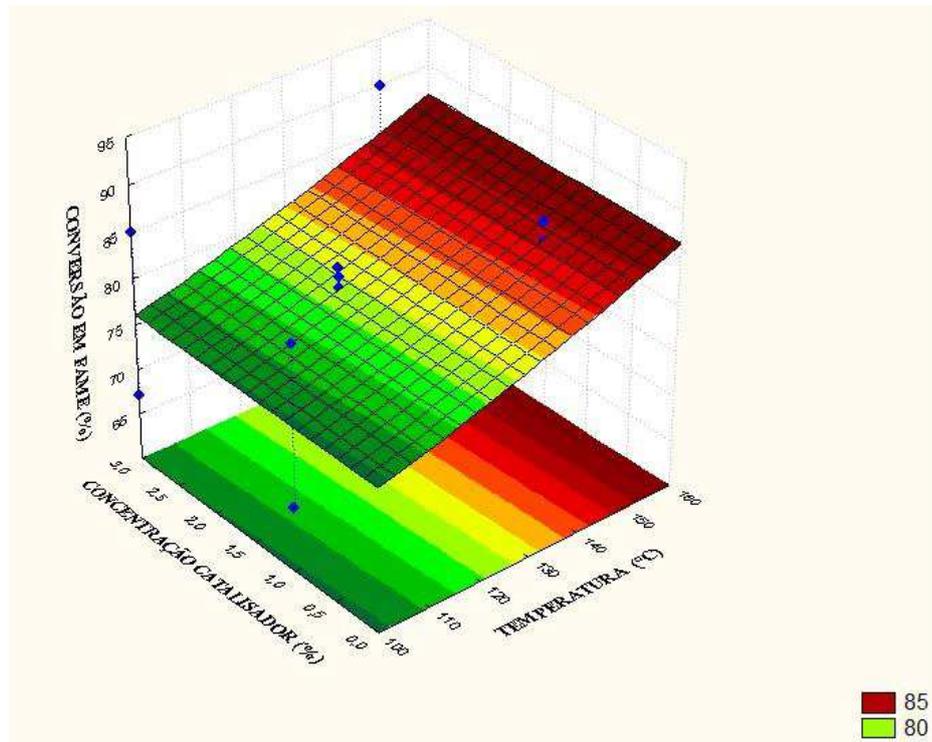


Figura 4.26 – Gráfico de superfície de resposta do efeito da Temperatura e a Concentração do catalisador sobre a conversão em FAME.

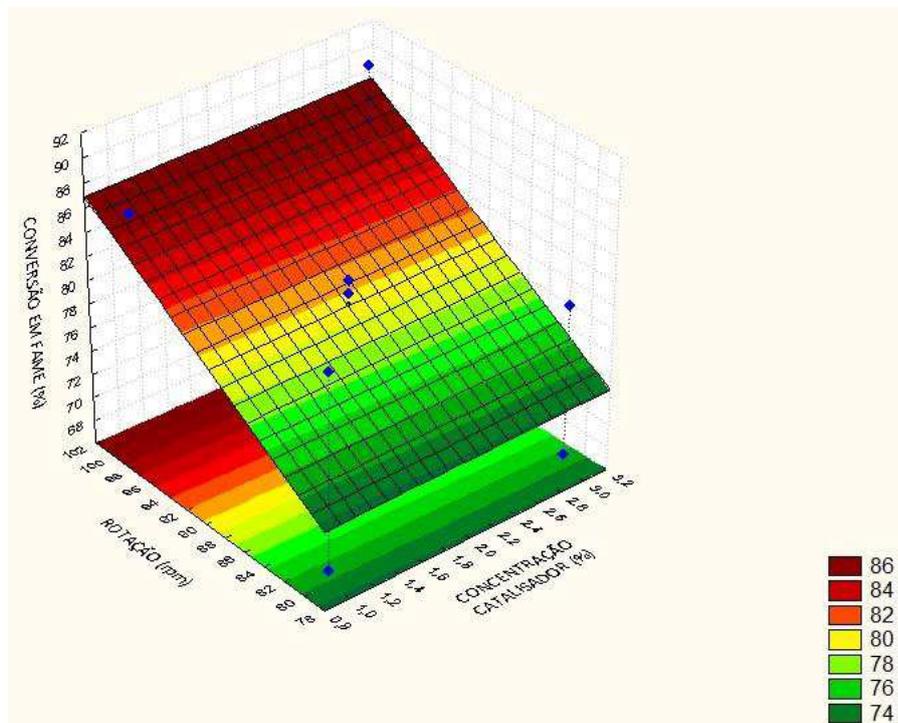


Figura 4.27 – Gráfico de superfície de resposta do efeito da Concentração do catalisador e a Rotação sobre a conversão em FAME.

4.5.3 Ajuste dos dados ao modelo matemático

O modelo de simulação resulta da combinação de três modelos: Modelo Físico, engloba as características do reservatório e o processo de recuperação; Modelo Matemático, para a determinação das equações que governam o processo; e Modelo Numérico, que será aplicado para a discretização das equações matemáticas (BARBOSA, 2009).

De acordo com a figura 4.28, foi possível observar que os resultados encontrados experimentalmente neste trabalho foram semelhantes aos preditos. Com isso, foi verificado que os valores ajustaram-se ao modelo matemático criado na análise dos dados pela obtenção dos gráficos de Superfície de Resposta.

Esta avaliação mostra a coerência dos dados adquiridos nos testes catalíticos, pois estes, se encontram bem próximos à reta. E quanto mais os pontos forem próximos à reta do gráfico mais coesivo são os resultados.

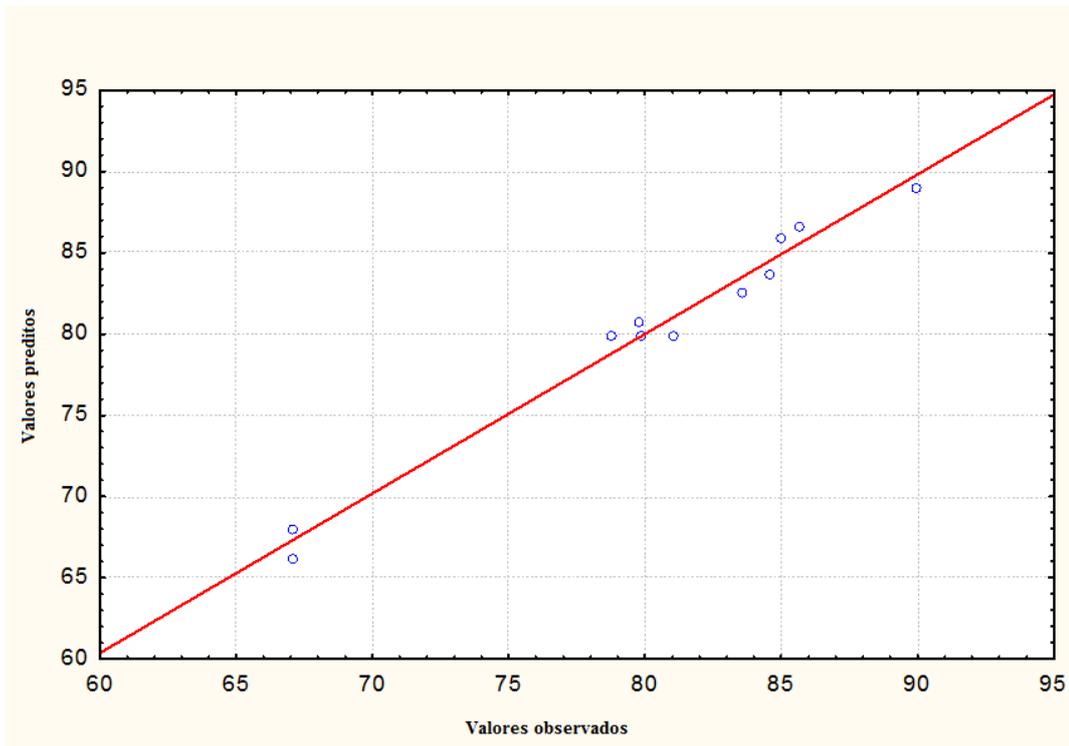


Figura 4.28 – Dados observados e dados preditos.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados encontrados neste estudo, pode-se concluir que:

- A Torta de Mamona tem grande potencial para a produção de Carvão Ativado, principalmente pelas características químicas e estruturais;
- Os tratamentos dos pontos centrais obtiveram maiores rendimentos
- No processo de produção de Carvão Ativado, o Tratamento 8 (800 °C; 40% ativante; 180 min.) obteve melhores características – melhor valor de azul de metileno, maior área superficial e maior volume do poro) – para aplicação do processo de pilarização e, posterior, teste catalítico;
- Houve a formação dos pilares quando aplicado o processo de pilarização no Carvão Ativado (CA);
- A produção de *blends* de óleos teve efeito positivo em relação às características físico-químicas e, pode ser utilizada para a correção da viscosidade;
- Nos testes catalíticos utilizando CAP, em sistema aberto de recirculação de metanol, foi obtida conversão em ésteres metílicos máxima de 89,92%.
- O catalisador CAP mostrou-se eficiente no processo de transesterificação de óleos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENCAR, C. E. M.; POMPEU, R. C. F. F.; CÂNDIDO, M. J. D.; MONTEIRO, A. A. S.; PAULA, R. C. M.; SOMBRA, V. G. **Parâmetros Ruminais de Ovinos Alimentados com Rações Contendo Torta de Mamona Destoxificada**. Rev. Cient. Prod. Anim., v.13, n.1, p.119-125, 2011.

ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; MORENO-TOST, R.; ZAFRA POVES, M. D.; GRANADOS, M. L. **Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/[gamma]-Al₂O₃ catalysts**. Catal. Commun. v. 8, p. 2074-2080, 2007.

ALVES, M. B. **Alcoólise de óleo vegetal em sistema multifásico utilizando catalisadores ancorados no líquido iônico BMInCl₄**. Universidade de Brasília, 2007.

ARANTES, V.; SADDLER, J. N. **Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis**. Biotechnology for Biofuels, v. 3, n. 4, 2010. Disponível em www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/4. Acesso em Agosto de 2017.

AZEVEDO, D. C. S.; ARAUJO, J. C. S.; BASTOS-NETO, M.; TORRES, A. E. B.; JAGUARIBE, E. F.; CAVALCANTE, C. L. **Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride**. Microporous and Mesoporous Materials. v. 100, p. 361-364, 2007.

AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2001. 350p.

BAIL, A. **Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais**. 128p. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. 2012. (*Tese de Doutorado*).

BAGLEY, S. T.; GRATZ, L. D.; JOHNSON, J. H.; MCDONALD, J. F.; **Effects of an Oxidation Catalytic Converter and a Biodiesel Fuel on the Chemical, Mutagenic, and Particle Size Characteristics of Emissions from a Diesel Engine**. Environ. Sci. Technol., v. 32, n. 9, p.1183, 1998.

BARTHOLOMEW, C. H. **Mechanisms of catalyst deactivation**. Applied Catalysis. A; Gen. v. 212, p. 17-60, 2001.

BELTRÃO, N. E. de M. **Informações sobre o biodiesel, em especial feito com o óleo de mamona**. Campina Grande: Embrapa Algodão, Comunicado Técnico, 177, 2003. 3 p.

BET-MOUSHOUL, E.; FARHADU, K.; MANSOURPANAH, Y.; NIKBAKHT, A. M.; MOLAEI, R.; FOROUGH, M. **Application of CaO-based/Au nanoparticles as heterogeneous nanocatalysts in biodiesel production.** Fuel, v. 164, p.119-127, jan 2016.

BLASER, H.; STUDER, M. **The role of catalysis for the clean production of fine chemicals.** Appl. Catal. A: General. v. 189, n. 2, p. 191-204, 1999.

BOEHM, H. P. **Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons.** Carbon, v. 32, p. 759-769, 1994.

BORGES, W. M. S.; ARANTES, A. C.; BIANCHI, M. L.; RESENDE, E. C.; BOARI, P. V.; GUERREIRO, M. C.; PERPIGOLO, D. M. **Carvão Ativado de Resíduo de Madeira de Candeia: Produção, Caracterização e Avaliação do Potencial Adsorptivo.** Revista Virtual de Química, v. 7, n. 6, p. 1952-1967, 2015.

BRANDÃO, P. C. 147p. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes.** Dissertação em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. 2006.

BRITO, M. J. P.; BORGES, M. V.; ALVES, M. F. A.; ALVES, A. N.; SANTOS, M. P. F.; JESUS, F. W. A. **Síntese de carvão ativado a partir de caroço de umbu e sua aplicação na adsorção de corantes orgânicos.** Caderno de Ciências Agrárias, v. 7, n. 2, p. 56-61, mai/ago 2015.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. **Experimental measurements of viscosity and thermal conductivity of vegetable oils.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 28, n. 3, p. 564-570, 2008.

BUENO, C. F. D.; VELOSO, A. L. C.; DE FARIA FILHO, D. E.; DIAS, A. N.; FERNANDES, V.; COUTO, F. A.; MATOS JÚNIOR, J. B.; CARNEIRO, W. A. **Torta de mamona destoxificada para alimentação de poedeiras comerciais.** Ciência Rural, Santa Maria, v. 44, n. 3, p.538-543, mar 2014.

BURKINSHAW, S. M. **Physico-chemical Aspects of Textile Coloration.** West Yorkshire: John Wiley & Sons, 2016. v. 53

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. **A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks.** Transactions of the Asae. v. 46, p. 945-954, 2003.

CANSADO, I. P. P.; MOURÃO, P. A. M.; FALCÃO, A. I.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; CARROTT, P. J. M. **The influence of the activated carbon post-treatment on the phenolic compounds removal.** Fuel Processing Technology, v. 103, p. 64-70, 2012.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Editora da UNICAMP: 2ª Ed. Ver – Campinas, SP, editora da UNICAMP, 2003. 207p.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. (2008) **Riscos ao fogo**. Disponível em: www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/RISCO_HELP.htm. Acesso em: 29 de Agosto de 2016.

CHANG, K. L.; LIN, Y. C.; JHANG, S. R.; CHENG, W. L.; CHEN, S. C.; MAO, S. Y. **Rapid Jatropha-Castor Biodiesel Production with Microwave Heating and a Heterogeneous Base Catalyst Nano-Ca(OH)₂/Fe₃O₄**. *Catalysts*, v. 7, ed. 7, n. 203, jul 2017.

CHISTI, Y. **Biodiesel from microalgae beats bioethanol**. *Trends in Biotechnology*. v. 26, p. 126-131, 2008.

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

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento de Safra Brasileira de Grãos**. Décimo Primeiro levantamento - SAFRA 2016/17, v. 4, n. 11, Agosto de 2017. ISSN: 2318-6852

CORREA, C. R.; NGAMYNG, C.; KLANK, D.; KRUSE, A. **Investigation of the textural and adsorption properties of activated carbon from HTC and pyrolysis carbonizates**. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 7, p. 1–12, July, 2017.

COSTA, F. X.; BELTRÃO, N. E. de M.; LIMA, V. L. A. **Composição química da torta de mamona**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA 1., 2004, Campina Grande. Energia e sustentabilidade: *Anais...* Campina Grande: Embrapa Algodão, 2004. 1 CD-ROM.

COUTO, G. M. 115p. **Utilização da serragem de Eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados**. Dissertação em Ciência e Tecnologia da Madeira. Universidade Federal de Lavras. 2009.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria**. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão**. 2006. 122 f. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. (*Dissertação de Mestrado*).

DAWODU, F.A; AYODELE, O.; XIN, J.; ZHANG, S.; YAN, D. **Effective conversion of non-edible oil with high free fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst**. *Appl. Energy*, v. 114, 819–826, 2014.

DEFRAIN, J.M.; HIPPEN, A. R.; KALSCHUR, K. F.; JARDON, P. W. **Feeding glycerol to transition dairy cows: effects on blood metabolites and lactation performance.** Journal of Dairy Science, v.87, n.12, p.4195-4206, 2004.

DELESMA, C.; CASTILLO, R.; SEVILLA-CAMACHO, P. Y.; SEBASTIAN, P. J.; MUÑIZ, J. **Density Functional study on the transesterification of triacetin assisted by cooperative weak interactions via a gold heterogeneous catalyst: Insights into biodiesel production mechanisms.** Fuel, v. 202, p. 98-108, ago 2017.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey.** Energy Conversion and Management. v. 44, p. 2093-2109, 2003.

DE SALES, P. F.; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. **Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial.** Rev. Virtual Quim., v. 7, n. 4, p. 1174-1188, 2015.

DI FERREIRA, K. M. C. **Avaliação de catalisadores heterogêneos para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos.** 80p. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade de Brasília. 2012. (*Dissertação de Mestrado*).

DUPONT, J. A. **Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso.** Química Nova. v. 25, p. 12-13, 2002.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J.; **Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus* L. oil.** Ind. Eng. Chemistry Res., v. 38, p. 2927–2931, 1999.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A.; **Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol.** Energy Fuels, v. 16, p. 443-450, 2002.

FERNANDO, S.; KARRA, P.; HERNANDEZ, R.; JHA, S.K. **Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality.** Energy. v. 32, p. 844–851, 2007.

FOLQUENIN, E. K. F. **Validação das análises físico-químicas exigidas pela ANP para misturas diesel-biodiesel.** 118 p. Programa de Pós-Graduação em Química de Materiais. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008. (*Dissertação de Mestrado*).

FURTADO, R. N.; CARNEIRO, M. S. S.; CÂNDIDO, M. J. D.; GOMES, F. H. T.; ROGÉRIO, M. C. P.; DA SILVA, D. S. **Balanço de nitrogênio e avaliação ruminal em ovinos machos e fêmeas alimentados com rações contendo torta de mamona sob diferentes tratamentos.** Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 35, n. 6, p. 3237-3248, nov./dez. 2014.

FURUTA, S., MATSUHASHI, H., ARATA, K., 2004. **Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure.** *Catalysis Communications*, v. 5, p. 721-723, 2004.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais.** Universidade Estadual de Campinas. Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica. 2006. (*Dissertação de Mestrado*).

GERIS, R; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. **Biodiesel from soybean oil - experimental procedure of transesterification for organic chemistry laboratories.** Química Nova, v. 30, n. 5, São Paulo, Sept./Oct. 2007.

GOGUE, A.; ROMAN, M.; TOÇA, M.; PAIZS, C.; IRIMIE, F. D. **Biodiesel production using enzymatic transesterification – Current state and perspectives.** Renewable Energy, v. 39, p. 10 – 16, 2012.

GOMES, C. R.; REY, D.; ROCHA, A. R.; NEVES, L. **A influência do tráfego rodoviário na qualidade do ar em meios urbanos: um estudo na cidade de Coimbra.** Braga: Pluris 2006, 9p.

GULDHE, A.; SINGH, P.; ANSARI, F. A.; SINGH, B.; BUX, F. **Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts.** Fuel, v.187, p. 180–188, Jan 2017a.

GULDHE, A.; MOURA, C. V. R.; SINGH, P. ISMAIL, R.; MOURA, E. M.; SHARMA, Y.; BUX, F. **Conversion of microalgal lipids to biodiesel using chromium-aluminum mixed oxide as a heterogeneous solid acid catalyst.** Renewable Energy, v. 105, p. 175-182, Mai 2017b.

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. **Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation.** Bioresour. Technol. v. 98, p. 1513-1521, 2007.

HAAS, M. J.; MCALOON, A. J.; YEE, W.C.; FOGLIAV, T. A. **A process model to estimate biodiesel production costs.** Bioresource Technology, v. 97, n. 4, p. 671-678, 2006.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais.** Governo do Estado de São Paulo, 1982. 169p.

KHURSHID, S. N. A. 64p. **Biodiesel production by using heterogeneous catalyst**. Royal Institute of Technology (KTH). Department of Chemical Engineering and Technology. 2014. (*Thesis MSc*).

KILDIRAN, G.; YÜCEL, S.Ö.; TÜRKAY, S. **In-situ alcoholysis of soybean oil**. J. Am. Oil Chem. Soc. v. 73, n. 2, p. 225-228, 1996.

KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, J. S.; LEE, K. Y. **Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst**. Catalysis Today. v. 93-95, p. 315-320, 2004.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KNOTHE, G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters**. Full Processing Technology, v. 86, p. 1059 - 1070, 2005.

KUCEK, K. T.; **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. (*Dissertação de Mestrado*), Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2004.

KUMAR, N.; VARUN; CHAUHAN, S. R. **Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: A review**. Renew. Sustain. Energy Rev. v. 21, p. 633–658, 2013.

LAMMERS, P.J.; KERR, B. J.; DOZIER, W. A.; KIDD, M. T.; BREGENDAHL, K.; HONEYMAN, M. S. **Digestible and metabolizable energy of crude glycerol for growing pigs**. Journal of Animal Science, v.86, n.3, p.602-608, 2008.

LEE, A. F.; WILSON, K. **Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel**. Catalysis Today. v. 242 part. A, p. 3-18, Marc 2015.

LI, A.; NGO, T. P. N.; YAN, J.; TIAN, K.; LI, Z. **Whole-cell based solvent-free system for one-pot production of biodiesel from waste grease**. Bioresource Technology. v. 114, p. 725-729, 2012.

LINHARES, F. A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. **Study of activated carbon production from the black wattle shell waste with and without chemical activation**. SCIENTIA CUM INDUSTRIA (*SCI. CUM IND.*), V.4, N. 2, 74—79 , 2016.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova. v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LUE, Y. F.; YEH, Y. Y.; WU, C. H.; **Environ. Sci. Helth, Part A: Toxic/Hazard**. Subst. Environ. Eng., v. 36, p. 845, 2001.

MACEDO, J. S. 73p. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso.** Dissertação em Química. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2005

MAGALHÃES, S. P. **Estudo de modelos cinéticos para a reação de transesterificação enzimática de óleos vegetais.** 134p. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010 (*Dissertação de Mestrado*).

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. **Possible methods for biodiesel production.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 11, p. 1300-1311, 2007.

MARTINI, P. R. R. **Conversão Pirolítica de Bagaço Residual da Indústria de Suco de Laranja e Caracterização Química dos Produtos.** Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Maria, 2009. (*Dissertação de mestrado*).

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 10, p. 248-268, 2006.

MENÉNDEZ, J.; ILLÁN-GÓMEZ, M.; RADOVIC, L. **On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons.** Carbon, v. 33, n. 11, p. 1655–1657, 1995.

MOHANTY, K.; DAS, D.; BISWAS, M. N. **Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions Using Activated Carbons Prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ Activation.** Chemical Engineering Journal. v. 115, p. 121-131, 2005.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** São Paulo: Livraria Varela, 1998. 150p.

MOSHKIN, V.A.; **Castor.** New Delhi: Amerind, 1986.

NABAIS, J. M. V.; LAGINHAS, C. E.; CARROTT, P. J. M.; CARROTT, M. M. L. R. **Production of active carbons from almond Shell.** Fuel Processing Technology, v. 92, p. 234-240, 2011.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. **Recycling of agricultural solid waste, coir pith: removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon.** J. Hazard. Mater. v. 135, p. 449-452, 2006.

OLIVEIRA, D., DI LUCCIO, M., FACCIO, C., ROSA, C. D., BENDER, J. P., LIPKE, N., AMROGINSKI, C., DARIVA, C., OLIVEIRA, J. V. **Optimization of alkaline transesterificação of soybean oil and castor oil for biodiesel production.** Applied Biochemistry and Biotechnology. v. 121-124, p 553 – 559, 2005.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza, 2003.

PIGHINELLI, A. L. M. T. **Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica**. 80 f. Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007. (*Dissertação de Mestrado*).

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. **Biodiesel: An Overview**. Journal of the Brazilian Chemical Society. v. 16, p. 1313–1330, 2005.

PIS, J. J., et al.; **Preparation of active carbons from coal. Part I. Oxidation of coal**, Fuel Processing Technology, v. 47, p.19-138, 1995.

PUGNET, V.; MAURY, S.; COUPARD, V.; DANDEU, A.; QUOINEAUD, A.; BONNEAU, J.; TICHIT, D. **Stability, activity and selectivity study of a zinc aluminate heterogeneous catalyst for the transesterification of vegetable oil in batch reactor**. Applied Catalysis A: General. v. 374, p.71–78, 2010.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; COSTA NETO, P. R.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. **Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I**. Quim. Nova, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RAMALHO, E. F. S. M. 119p. **Biodiesel de gordura de frango: propriedades de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa**. Universidade Federal da Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Química. 2008. (*Tese de Doutorado*).

RINALDI, R.; SCHUTH, F. **Design of solid catalysts for the conversion of biomass**. Energy Environ. Sci. 2, 610–626, 2009.

ROCHA, W. D. da. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Dissertação (Programa de pós graduação do departamento de Engenharia Mineral da Escola de Minas) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and application**. Published Academic Press, p. 439-467, 1999.

ROCHAT, W.; SIRITANON, T. YOOSUK, B.; PROMARAK, V. **Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst**. Energy Conversion, v. 108, p. 459-467, jan 2016.

SÁNCHEZ, M. E.; MENÉNDEZ, J. A.; PIS, J. J.; MARTINÉZ, O.; CALVO, L. F.; BERNAD, P. L. **Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge**. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, p. 933–940, 2009.

SANTOS, M. E. **Petróleo Quadro estratégico global no início do século XXI**. Ed. Paz e Terra. *Política externa*. v. 12, n. 1. 2003.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S.C.; PRYDE, E.H. **Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil**. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v. 65, p. 1781, 1988.

SERIO, M. D.; COZZOLINO, M.; GIORDANO, M.; TESSER, R.; PATRONO, P.; SANTACESSIARIA, E. **From homogeneous to heterogenous catalysts in biodiesel production**. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 46, p. 6379-6384, 2007.

SHUCHRDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review**. *Journal Brazilian Chemistry Society*, v. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.

SILVA, A. M.; OLIVEIRA, R. L.; RIBEIRO, O. L.; BAGALDO, A. R.; BEZERRA, L. R.; CARVALHO, S. T.; ABREU, C. L.; LEÃO, A. G. **Valor nutricional de resíduos da agroindústria para alimentação de ruminantes**. *Com. Sci., Bom Jesus*, v.5, n.4, p.370-379, Out./Dez. 2014.

SILVA, J. A. P.; TAVARES, F. F. C. **Estudo da aplicação de sementes de açaí (*Euterpe oleracea* mart.) para produção de carvão ativado**. *Revista de Ciências da Amazônia, Macapá*, n. 1, v. 1, p. 55-66. 2013.

SILVA, S. C. **Breve enciclopédia do biodiesel**. Maia: Vida Económica, 2009.

SINGH CHOUHAN, A. P.; SARMA, A. K. **Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 15, p. 4378– 4399, 2011.

SLUSZZ, T.; MACHADO, J. A. D. **Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar**. In *Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural, 2006, Campinas (SP, Brazil) [online]*. 2006

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; BARBOSA, R.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. **Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil**. *Eur. Polym. J.* v. 43, p. 3671-3678, 2007.

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, R. S. A.; RAMOS, L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. **Aditivo redutor dos pontos de fluidez e de névoa do biodiesel dos óleos de soja e de palma e de**

suas misturas com petrodiesel. *Anais...* Congresso de Rede Brasileira de Biodiesel. Brasília-DF, 2006.

SOLOMONS, T. W. **Química Orgânica**. Ed. LTC. Rio de Janeiro, 2002.

SONG, C.; QI, Y.; DENG, T.; HOU, X.; QIN, Z. **Kinetic model for the esterification of oleic acid catalyzed by zinc acetate in subcritical methanol**. *Renewable Energy*. v. 35, p. 625–628, 2010.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos Químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica**. *Quím. Nova*. v. 30, p. 667, 2007.

SUHAS.; GUPTA, V. K.; CARROTT, P. J. M.; SINGH, R.; CHAUDHARY, M.; KUSHWAHA, S. **Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent**. *Bioresource Technology*, v. 216, p. 1066-1076, sept, 2016.

TANG, H.; SALLEY, S. O.; SIMON, N. G. K. Y. **Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends**. *Fuel*. V. 87, p. 3006, 2008.

TASHTOUSH, G.; AL-WIDYAN, M. I.; AL-SHYOUKH, A. O. **Combustion performance and Emissions of ethyl esters of a waste vegetable oil in water cooled furnace**. *Appl. Therm. Eng.* v. 23, p. 285, 2003.

TEO, S. H.; ISLAM, A.; MASOUMI, H. R. F.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; JANAUN, J.; CHAN, E. S.; KHALEQUE, M. A. **Effective synthesis of biodiesel from *Jatropha curcas* oil using betaine assisted nanoparticle heterogeneous catalyst from eggshell of *Gallus domesticus***. *Renewable Energy*, v. 111, p. 892-905, out 2017.

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

UTRILLA, J.R.; SANCHEZ-POLO, M.; SERRANO, V.G.; ALVAREZ, P.M.; FERRAZ, M.C.M.A.; DIAS, J.M. **Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 187, p. 1-23, 2011.

VALDÉS, H.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; ZAROR, C. A. **Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon**. *Langmuir*, v. 18 p. 2111-2116. 2002.

VARGAS, R. M.; SERCHELI, R.; SCHUCHARDT, U. **Transesterification of Vegetable Oils: A Review**. J. Braz. Chem. Soc. v. 9, p. 199–210, 1998.

VÁSQUEZ, M. P.; DA SILVA, J. N. C.; DE SOUZA Jr., M.B.; PEREIRA Jr., N. **Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by Simultaneous Saccharification and Fermentation**. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 12, p. 137- 140, 2007.

VOLZONE, C. **Pillaring of different smectite members by chromium species (Cr-PILCs)**. Microporous Mesoporous Mater. v. 49, p.197-202, 2001.

VUJICIC, D. J.; COMIC, D.; ZARUBICA, A.; MICIC, R.; BOSKOVIC, G. **Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst**. Fuel. v. 89, n. 8, p. 2054-2061, 2010.

VULTOS, D. A. A. N. 99p. **A utilização do Biodiesel no Concelho do Seixal**. Programa de Pós-Graduação em Ecologia Humana e Problemas Sociais Contemporâneos. Universidade Nova de Lisboa. 2012.

WADUMESTHRIGE, K.; SMITH, J. C.; WILSON, J. R.; SALLEY, S. O.; SIMONNG, K. Y. **Investigation of the parameters affecting the cetane number of biodiesel**. Journal American Oil Chemists' Society. v. 85, p.1073-1081, 2008.

WANG, H. Z.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H.; NI, M. **A review on hydrogen production using**. Renew & Sustainable Energy Rev. v. 13, p. 845-853, 2009.

WANG, Z. M., *et al.*; **Structural and surface property changes of macadamia nutshell char upon activation and high temperature treatment**, Carbon, v. 40, p.1231-1239, 2001.

XIE, W.; ZHAO, L. **Heterogeneous CaO–MoO₃–SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil**. Energy Conversion and Management. v. 79, p. 34-42, mar 2014.

YAN, S.; SALLEY, S.O.; NG, K.Y.S. **Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO–La₂O₃ catalysts**. Applied Catalysis A: General. v. 353, p. 203–212, 2009.

ZABEDI, M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. **Activity of solid catalysts for biodiesel production: A Review**. Fuel Processing Technology. v. 90, p. 770-777, 2009.

ZENG, D.; LIU, S.; GONG, W.; WANG, G.; QIU, J.; CHEN, H. **Synthesis, characterization and acid catalysis of solid acid from peanut shell** Appl. Catal., A, v. 469, p. 284–289, 2014.

WEISS, E. A. **Oil seed crops**. London: Longman, 1983. 659 p.

ANEXOS

RESOLUÇÃO ANP Nº 07, DE 19.03.2008 - DOU 20.03.2008

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições, Considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 207, de 19 de março de 2008, considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel; Considerando a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil; Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado; e Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

Art. 1º Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 3%, em volume, a partir de 1º de julho de 2008.

(Nota)

Art. 2º Para efeitos desta Resolução, define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação específica;

IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel;

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores e Refinarias autorizadas pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão proceder mistura óleo diesel/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização do biodiesel diretamente de produtores, importadores ou exportadores a revendedores.

Art. 4º Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra testemunha, de 1 (um) litro, referente à batelada do produto comercializado, armazenado em embalagem apropriada de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá indicar a data de produção, as matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel, suas respectivas proporções e observar todos os itens da especificação constante do Regulamento Técnico, bem como ser firmado pelo responsável

técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com a indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20°C. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20°C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório do próprio produtor ou contratado, os quais deverão ser inspecionados pela ANP.

§ 5º Os laboratórios contratados mencionados no parágrafo anterior deverão cadastrar-se junto à ANP, após inspeção da ANP, conforme protocolo indicado no sítio da ANP.

§ 6º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor deverá emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados que tenha recebido do laboratório cadastrado pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o laboratório responsável por cada ensaio.

§ 7º A amostra-testemunha e seu Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária, pelo prazo mínimo de 2 meses e 12 meses, respectivamente.

§ 8º Os Produtores deverão enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês, os dados de qualidade constantes dos Certificados da Qualidade, emitidos no mês anterior, com a devida indicação do material graxo e álcool usados para a produção do biodiesel certificado.

§ 9º Os Produtores deverão enviar à ANP, até 15 (quinze) dias após o final de cada trimestre civil, os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de nesse período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

§ 10. Os dados de qualidade mencionados nos parágrafos oitavo e nono deste artigo deverão ser encaminhados, em formato eletrônico, seguindo os modelos disponíveis no sítio da ANP, para o endereço: cerbiodiesel@anp.gov.br.

§ 11. A ANP poderá cancelar o cadastro de laboratório indicado pelo Produtor, quando da detecção de não-conformidade quanto ao processo de certificação de biodiesel.

Art. 5º A documentação fiscal, referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Parágrafo único. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 6º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel, bem como os laboratórios contratados à inspeção técnica de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º O produtor ou laboratório cadastrado na ANP ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle de qualidade do biodiesel, caso seja solicitado.

Art. 7º É proibida adição ao biodiesel de: corante em qualquer etapa e quaisquer substâncias que alterem a qualidade do biodiesel na etapa de distribuição.

Art. 8º A adição de aditivos ao biodiesel na fase de produção deve ser informada no Certificado da Qualidade, cabendo classificar o tipo.

Art. 9º O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 10. Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

Art. 11. Fica concedido, aos produtores e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004.

Art. 12. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 13. Fica revogada a Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel deverá ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de repetibilidade e de reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa obtida segundo os métodos ABNT NBR 14883 - Petróleo e produtos de petróleo - Amostragem manual, ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products ou ISO 5555 - Animal and vegetable fats and oils - Sampling.

As características constantes da Tabela I de Especificação do Biodiesel deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel - Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos

	em biodiesel
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico
NBR 15867	Biodiesel - Determinação do teor de enxofre por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15908	Biodiesel - Determinação da glicerina livre, monoglicérides, diglicérides, triglicérides e glicerina total por cromatografia gasosa
NBR 15995	Biodiesel - Determinação da contaminação total

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash point by Pensky-Martens closed cup tester
ASTM D130	Corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test
ASTM	Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation

D445	of dynamic viscosity
ASTM D613	Cetane number of Diesel fuel oil
ASTM D664	Acid number of petroleum products by potentiometric titration
ASTM D874	Sulfated ash from lubricating oils and additives
ASTM D1298	Density, relative density (specific gravity) or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer
ASTM D4052	Density and relative density of liquids by digital density meter
ASTM D4951	Determination of additive elements in lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
ASTM D5453	Determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence
ASTM D6304	Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration
ASTM D6371	Cold filter plugging point of Diesel and heating fuels
ASTM D6584	Determination of total monoglyceride, total diglyceride, total triglyceride, and free and total glycerin in b-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography
ASTM D6890	Determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of Diesel fuel oils by combustion in a constant volume chamber

2.3. Métodos EN/ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of cold filter plugging point
EN ISO	Petroleum products - Corrosiveness to copper - Copper strip test

2160		
EN 3104	ISO	Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN 3675	ISO	Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method
EN 3679	ISO	Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method
EN 3987	ISO	Petroleum products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN 5165	ISO	Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN 10370		Petroleum Products - Determination of carbon residue - Micro Method
EN 12185	ISO	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube method
EN 12662	ISO	Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates
EN 12937	ISO	Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method
EN 14103		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14107		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry

EN 14109	Fat and oil derivatives -Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN 15751	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method
EN 16294	Petroleum Products And Fat And Oil Derivatives - Determination of Phosphorus Content In Fatty Acid Methyl Esters (Fame) - Optical Emission Spectral Analysis With Inductively Coupled Plasma (ICP OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products -Determination of sulfur content of automotive fuels - Wavelength-dispersive X -ray fluorescence spectrometry

Tabela I - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185

Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (2)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 EN 16294
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C,	-	1	14359	130	EN ISO 2160

máx.					
Número Cetano (4)	-	Anotar	-	613 6890 (5)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(6)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (7)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (7) 15771 - -	6584 (7) -	EN 14105 (8) EN 14106 (7)
Glicerol total, máx. (8)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (7) -	EN 14105 (7)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (7) 15344 15908	6584 (7)	EN 14105 (7)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (7) 15344 15908	6584 (7)	EN 14105 (7)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (7) 15344 15908	6584 (7)	EN 14105 (7)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (7)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (7)

Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (9)	h	6 (10)	-	-	EN 14112 EN 15751 (7)
---	---	--------	---	---	-----------------------------

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.

(2) Para efeito de fiscalização nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +150 mg/kg no limite da característica teor de água no biodiesel no distribuidor.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(5) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(6) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(7) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(8) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(9) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(10) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, caso o teor obrigatório de biodiesel a ser adicionado ao óleo diesel seja igual ou superior a 7%, em volume.

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

UNIDAD ES DA FEDERA ÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	JA N	FE V	M AR	A BR	M AI	JU N	J U L	A G O	S E T	O UT	N O V	D E Z
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14